



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2008

**Marta de Jesus
Roque**

Produção de Amoníaco e sua Optimização



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2008

**Marta de Jesus
Roque**

Produção de Amoníaco e sua Optimização

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas, Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri
Presidente

Prof. Dr. José Joaquim Costa Cruz Pinto
Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dra. Cristina Maria G. S. Baptista
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

Prof. Dr. Francisco Avelino da Silva Freitas
Professor Auxiliar do departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Pretendo expressar o meu reconhecido agradecimento a duas pessoas sem as quais este trabalho não teria sido possível de concretizar – ao Prof. Doutor Francisco Avelino, orientador científico do mestrado, pelo apoio, ensinamentos científicos e técnicos e pela disponibilidade que sempre demonstrou desde o início, e ao meu amigo Luís Fernando Socorro de Almeida pelo incansável apoio, amizade, pela disponibilidade e paciência que teve comigo.

À minha família, especialmente ao meu marido e filhas, pela privação a que os sujeitei e que, me apoiaram sempre que possível.

palavras-chave**amoníaco, Haber-Bosch, síntese catalítica, cinética, reactor****resumo**

Com este trabalho pretendeu-se estudar o estado da arte de produção de amoníaco que é uma matéria-prima importante para a produção de fertilizantes nitrogenados e é usado frequentemente em sistemas de refrigeração industrial. A sua obtenção via reacção catalítica em meio gasoso baseado no processo Haber-Bosch é o método mais utilizado. Com base nos dados recolhidos e diagramas de processos relativos à produção de amoníaco foi desenvolvido uma folha de simulação que permitiu estudar os parâmetros processuais e identificar as melhores condições de operação permitindo avaliar as condições óptimas de produção de um reactor de síntese de amoníaco. Para isso, consideramos o estudo de um reactor tubular, adiabático, para a produção de 656,4 t/dia de amoníaco, a partir do hidrogénio proveniente do steam reforming e do azoto proveniente do ar, na presença de um catalisador à base de ferro, com uma alimentação de 5055 mol/s.

As simulações efectuadas consideraram as condições para otimizar a produção em função das variáveis do processo (Temperatura da alimentação 423K e Pressão operatória 200 atm), para isso, optou-se por uma configuração com um reactor de dois leitos e um permutador de calor acoplado. Assim, há aproveitamento da energia libertada na reacção para aquecimento da fracção da alimentação, a uma temperatura tal que aumente a velocidade de reacção.

Obtiveram-se melhores rendimentos quando o primeiro leito é mais pequeno do que o segundo, a razão molar H_2/N_2 é de 2,3, a fracção pré-aquecida é 0,85 e o tamanho das partículas do catalisador 6 mm. A perda de carga e o factor de eficácia, para um leito fixo adiabático, é de 15,27 atm e de cerca 35%, respectivamente. Na síntese do amoníaco a perda de carga e o factor de eficácia não são desprezáveis, pois há uma diminuição significativa da produção.

Com a configuração de dois leitos com permutador, com fracção pré-aquecida de 0,71, com 7,9% de inertes, verifica-se uma melhoria no grau de conversão de hidrogénio de 15,4 para 17,30%.

keywords**ammonia, Haber-Bosch, synthesis catalytic, reactor, kinetics****abstract**

This work was intended to examine the state of the art of ammonia production which is an important raw material for the production of nitrogenous fertilizers and is often used in industrial refrigeration systems. Its acquisition by catalytic reaction in the midst gas based on the Haber-Bosch process is the most used method. Based on the collected data and diagrams of processes related to the production of ammonia it was developed a sheet of simulation which allowed studying the process parameters and identify best operating conditions allowing assess the optimal conditions for producing ammonia in a synthesis reactor. For this, it was considered the study of a tubular reactor, adiabatic, for the production of 656.4 tonnes per day of ammonia, from steam reforming hydrogen and nitrogen from the air, in the presence of a iron catalyst, feeding 5055 mol / s, of syntheses gas.

The simulations considered the conditions to optimise the production function of variables in the process (FeedTemp= 423 K; Operation Pressure = 200 atm), this way, it was decided to a set with a reactor for two beds and a heat exchanger attached. Thus, there is energy released in reaction to heating of the fraction of feeding at a temperature that will increase the speed of reaction.

There were better performances when the first bed is smaller than the second, the H_2/N_2 molar ratio is 2.3, the pre-heated proportion is 0.85 with 6mm size catalyst particles. The loss of load factor and efficiency factor, for a fixed bed adiabatic, was 15.27 atm and about 35%, respectively. In the synthesis of ammonia the loss of load factor and effectiveness factor are not negligible, because there is a significant reduction in production.

With two beds and heat exchanger configuration, setting 0.71 pre-warmed fraction, and 7.9% of inerts, there is an improvement in the degree of conversion of hydrogen from 15.4 to 17.30%

Lista de Símbolos

A - Área de secção recta do leito do reactor (m^2)
 b - Ordenada na origem
 b_i - Constantes da equação 15
 C - Concentração total (mol/m^3)
 $(C_p)_i$ - Calor específico molar do componente i ($kJ/(mol.K)$)
 $(C_p)_{mix}$ - Calor específico molar da mistura gasosa ($kJ/(mol.K)$)
 D - Diâmetro do reactor (m)
 D_e - Difusividade efectiva (m^2/s)
 D_{AB} - Coeficiente de difusividade do componente A (H_2) no componente B (N_2) (m^2/s)
 d_p - Diâmetro do poro (m)
 D_p - Diâmetro das partículas do catalisador (m)
 dT - Diferencial de temperatura
 dZ - Diferencial de comprimento do reactor
 f - Actividade do catalisador
 F_i - Caudal molar do componente i (mol/s)
 $[H_2]_i$ - Concentração de hidrogénio inicial (mol/m^3)
 $[H_2]_{eq}$ - Concentração de hidrogénio no equilíbrio (mol/m^3)
 G - Caudal mássico da alimentação (kg/h)
 G' - Caudal mássico por unidade de superfície ($kg/(h.m^2)$)
 $(\Delta H_R^P)_i$ - Calor de reacção para qualquer pressão P baseado em qualquer componente i (apenas os que fazem parte do reactor) ($kJ/mol NH_3$)
 K - Constante de equilíbrio
 k - Constante de velocidade da reacção química (de formação do amoníaco) (s^{-1})
 k' - Constante de velocidade de reacção referente ao hidrogénio (s^{-1})
 K_B - Constante de Boltzmann
 k_r - Constante da reacção inversa
 K_v - Factor de correcção da fugacidade
 M - Massas moleculares dos componentes (g/mol)
 M_A - Massa molecular do componente hidrogénio (g/mol)
 M_B - Massa molecular do componente nitrogénio (g/mol)
 n_i - Fluxo molar do componente i em qualquer ponto do reactor (mol/s)
 P - Pressão total do sistema (atm)
 Q_v - Caudal volumétrico (m^3/h)
 R - Constante de gases ideais ($atm.m^3 mol^{-1} K^{-1}$)
 Re - Número de Reynolds
 r_1 - Velocidade de reacção referente ao componente hidrogénio ($mol/(cm^3.s)$)
 T - Temperatura do gás em qualquer ponto do leito do catalisador (K)
 T_0 - Temperatura da alimentação (K)
 $T_1(0)$ - Temperatura à entrada do primeiro reactor (K)
 $T_2(0)$ - Temperatura à entrada do segundo reactor (K)
 $T_2(Z_2)$ - Temperatura à saída do segundo reactor (=TAS) (K)
 ΔT_{ln} - Temperatura média logarítmica (K)
 ΔT - Variação de temperatura (K)
 U - Coeficiente global de transferência de calor ($kJ/(m^2.h.^{\circ}C)$)

u - Velocidade superficial (m/s)
 V - Volume do leito (m^3)
 X_{H_2} - Fracção molar do componente hidrogénio
 x_{H_2} - Conversão referente ao hidrogénio
 x_{eq} - Conversão de equilíbrio do hidrogénio
 y - Conversão referente ao nitrogénio
 ΔP - Queda de pressão no reactor (atm)
 Z - Comprimento do leito (m)
 z - Factor de compressibilidade

Sufixos:

1 - Hidrogénio
 2 - Azoto
 3 - Amoníaco
 4 - Metano
 5 - Árgon

Símbolos gregos

ε - Porosidade do leito
 θ - Porosidade das partículas do catalisador
 ρ - Massa volúmica (kg/m^3)
 ρ_b - Massa volúmica do catalisador (kg/m^3)
 μ - Viscosidade dinâmica ($\text{kg}/(\text{m.s})$)
 η - Factor de eficácia ou eficiência
 δ - Fracção da alimentação pré-aquecida
 τ - Tortuosidade
 σ_{AB} e ϵ_{AB} - Constantes de Lennard-Jones
 Ω_{AB} - Integral de colisão
 ϕ - Módulo de Thiele

Índice

Júri	i
Agradecimentos	iii
Palavras-Chave e Resumo	v
Keywords e abstract	vii
Lista de Símbolos	ix
Índice	xi
Índice de Tabelas	xiii
Índice de Figuras	xiv
1. Introdução	1
1.1. Contexto histórico	1
1.2. Propriedades do amoníaco/amónia	7
1.3. Produção da amónia	9
1.4. Utilização da amónia	10
2. Métodos de Produção Industrial de Amónia	12
2.1. Processo de Haber-Bosch	12
2.2. Processo de produção de amónia a partir do metanol	13
2.3. Processo de oxidação parcial	15
2.4. Steam reforming	16
3. Características Gerais e Operatórias para o Processo de Produção de Síntese de Amónia	19
Considerações ambientais	20
Considerações económicas	21
4. Diagrama do Processo	23
5. Estudo do Reactor para a Síntese	24
5.1. Reactores catalíticos heterogéneos	24
5.1.1. Modelos	24
5.1.2. Reactores contínuos tubulares	25

5.2. Cinética da reacção de síntese de amónia	27
5.3. Catalisadores	30
5.3.1. Tipo de catalisadores	30
6. Modelação e Simulação do Reactor de Síntese de Amoníaco	32
6.1. Estudo do reactor de leito fixo, adiabático	33
6.1.1. Estudo da cinética	34
6.1.2. Perfis obtidos	35
6.1.3. Consolidação de resultados	36
6.1.4. Estudo do efeito da entalpia, ΔH	38
6.1.5. Estudo do efeito das variáveis do processo no caso base, leito fixo sem pré-aquecimento	39
a) Temperatura da alimentação	39
b) Pressão	40
c) Composição da alimentação	41
d) Inertes	42
e) Caudal total da alimentação	43
f) Resistência à transferência de massa	44
6.2. Simulação do reactor de leito fixo com pré-aquecimento	48
6.3. Simulação de dois reactores em série com pré- aquecimento	50
6.3.1. Estudo do comportamento do reactor variando a massa de catalisador	51
6.3.2. Estudo do comportamento do reactor por alteração da fracção pré-aquecida	53
6.3.3. Estudo da produção de amoníaco considerando a perda de carga no leito	55
7. Percurso Óptimo de Reacção	57
8. Conclusão	62
9. Bibliografia	64
10. Anexos	66
Anexo A - Determinação do factor de eficácia	67
Anexo B - Dimensionamento do permutador de calor	70
Anexo C - Tabela de resultados obtidos com a simulação de um leito fixo	72
Anexo D - Cálculo da queda de pressão ao longo de um reactor	73
Anexo E – Algoritmo do programa Matlab	74

Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedades físicas do amoníaco	7
Tabela 2: Produção Mundial de Amónia (IFIA,2006)	10
Tabela 3: Comparação dos Processos para obtenção de hidrogénio (IFIA)	22
Tabela 4: Correlação entre a temperatura de reacção e a constante de equilíbrio para a síntese de amónia (Othmer, 2003).	30
Tabela 5: Dados referentes ao caso base (Shah, 1967)	33
Tabela 6: Caudal molar de NH_3 produzido para proporções H_2/N_2 diferentes	41
Tabela 7: Constantes para a equação do factor de eficácia	45
Tabela 8: Expressões das constantes b correspondentes à pressão de 200 atm	46
Tabela 9: Resultados obtidos na situação c) com leitos diferentes	52
Tabela 10: Perda de carga nos leitos e fluxo de amoníaco produzido	56
Tabela A ₁ : Valores obtidos em três pontos distintos no reactor de leito fixo, $V=10 \text{ m}^3$	69
Tabela C ₁ : resultados obtidos com o caso base num leito fixo	72

Índice de Figuras

Figura 1: Fritz Haber (1868 – 1934) e Carl Bosch (1874 – 1940)	5
Figura 2: Foto da Fábrica de Amoníaco no Lavradio, Setúbal	6
Figura 3: Produção de amónia Mundial (1946- 2000) (IFIA)	9
Figura 4: Utilização da amónia nos Estados Unidos da América 1986 (Othmer, 2003)	11
Figura 5: Importação e exportação de amónia referente ao ano de 2001 (IFIA, 2006)	11
Figura 6: Processo simplificado de Haber-Bosch (Clark, 2002)	12
Figura 7: Diagrama de produção de amónia a partir do metanol (Davey, 2004)	14
Figura 8: Diagrama de blocos do processo de oxidação parcial para a produção de gás de síntese. (Othmer, 2003)	15
Figura 9: Diagrama de blocos para a produção de amónia pelo processo de Steam Reforming. (Othmer, 2003)	18
Figura 10: Esquema de produção de amoníaco. (Wiley-VCH, 2002)	23
Figura 11: Elemento diferencial de um reactor tubular	25
Figura 12: Rendimento de amónia em diversas temperaturas e pressões (Othmer, 2003)	29
Figura 13: Representação gráfica de $1/(-r_1)$ em função do grau de conversão	35
Figura 14: Perfil da conversão de hidrogénio e da temperatura ao longo do reactor	35
Figura 15: Produção de amoníaco e consumo de hidrogénio ao longo do reactor.	36
Figura 16: Perfis de temperatura num leito do reactor	37
Figura 17: Perfis da produção de amoníaco num leito do reactor.	37
Figura 18: Entalpia da reacção, calculada pela eq. 10 , 11 e pelo Hysys, em função da temperatura.	38
Figura 19: Perfis de temperatura ao longo do reactor.	39
Figura 20: Perfis de conversão para a gama de temperaturas de 600,15 a 800,15 K.	40

Figura 21: Perfis do fluxo molar de amoníaco produzido.	40
Figura 22: Perfis da conversão de hidrogénio com composições diferentes.	41
Figura 23: Perfis do fluxo de amoníaco produzido para a mesma alimentação com percentagem de inertes diferentes.	42
Figura 24: Perfil da conversão de hidrogénio para a mesma alimentação mas com percentagem de inertes diferentes.	43
Figura 25: Perfis da conversão de hidrogénio com caudais de alimentação diferentes.	43
Figura 26: Perfis da produção de amoníaco com caudais de alimentação diferentes.	44
Figura 27: Perfis de temperatura (673,15 e 721,23 K) com e sem resistência à transferência de massa.	46
Figura 28: Perfis do factor de eficácia num só leito a pressões diferentes temperatura 721,23K	47
Figura 29: PDF produzido com Hysys, a) leito sem pré-aquecimento, b) leito com pré-aquecimento, c) dois leitos com pré-aquecimento	48
Figura 30: Esquema representativo de um reactor com leito adiabático simples com pré-aquecimento dos reagentes.	49
Figura 31: Perfis de temperatura e quantidade de amoníaco produzido, obtidos num leito fixo com pré aquecimento	49
Figura 32: Esquema representativo de um reactor com dois leitos adiabático com pré-aquecimento de uma fracção dos reagentes.	50
Figura 33: Perfil de temperatura no reactor de síntese de amónia de dois leitos iguais (Fracção da alimentação pré-aquecida de 0.8).	51
Figura 34: Perfis do fluxo de amoníaco formado ao longo dos dois leitos de catalisador.	51
Figura 35: Perfis do fluxo de amoníaco produzido em função do volume dos leitos para diferentes fracções pré-aquecidas.	53
Figura 36: Caudal de amoníaco produzido à saída do primeiro reactor de síntese.	54
Figura 37: Efeito da variação da fracção pré-aquecida na performance do reactor.	54

Figura 38: Comparação do fluxo de amoníaco produzido num leito fixo de 10 m^3 sem pré-aquecimento, ao longo do reactor.	55
Figura 39: Efeito da temperatura na conversão de equilíbrio à P de 200 atm para um leito e diferentes velocidades de reacção (0 a $0,01 \text{ mol} / (\text{cm}^3 \cdot \text{s})$).	58
Figura 40: Projecto de um reactor adiabático de um leito e de dois leitos.	59
Figura 41: Optimização da temperatura operacional com arrefecimento da mistura por introdução de alimentação fresca.	60
Figura 42: Representação das curvas de geração de calor e remoção de calor em função da temperatura.	61
Figura A ₁ : Representação gráfica da velocidade de reacção (r_I) em função da variação da concentração de hidrogénio.	68

1. INTRODUÇÃO

O amoníaco (NH_3), conhecido pelo odor característico e irritante, é um gás incolor resultante da combinação directa do azoto com o hidrogénio sob temperatura elevada e é comercializado normalmente como solução aquosa (amónia). A produção de amoníaco para posterior transformação em fertilizantes azotados constitui actualmente, à escala industrial, o mais importante processo de fixar o azoto atmosférico numa forma capaz de ser absorvido pelos vegetais.

A síntese de amónia a partir do gás nitrogénio e hidrogénio com catalisador de ferro, conhecido pelo processo de Haber-Bosch, é considerado como uma das descobertas mais importantes na história da catálise industrial. Hoje, os fertilizantes artificiais produzidos pelo processo Haber-Bosch são responsáveis por sustentar, em termos alimentares aproximadamente cerca de 40% da população mundial.

1.1. Contexto histórico

Em épocas remotas da história, o homem fertilizava o solo com excrementos e organismos em decomposição, que devolviam ao solo o nitrogénio retirado. O aumento da população humana nos últimos séculos exigiu que fosse praticada em larga escala uma agricultura muito diversificada e com a maior eficiência possível. Tornou-se imperiosa a utilização de grandes quantidades de fertilizantes que restituíssem ao solo os nutrientes, pois os adubos tradicionais tornaram-se insuficientes.

O homem descobriu minerais contendo nitratos e passou a misturá-los com as terras a serem cultivadas já no século XIX. O principal desses minerais é o salitre (constituído, principalmente, por nitrato de sódio, NaNO_3).

O salitre foi, até às primeiras décadas do século XX, a mais importante fonte de nitratos para o uso do homem. Era utilizado não apenas como fertilizante, mas também como matéria-prima em indústrias. Pode-se destacar a indústria de explosivos. A pólvora, inventada na Idade Média, é uma mistura de salitre, enxofre e carvão. Muitos outros explosivos requerem nitratos (ou ácido nítrico, que era obtido a partir de nitratos) na sua fabricação.

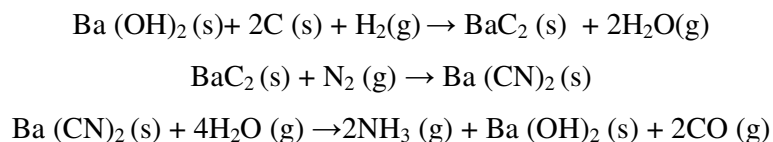
No início do século XX, a Europa encontrava-se política e economicamente convulsionada. O modelo económico então vigente exigia dos países europeus a ampliação de territórios e grandes mercados consumidores para os seus produtos.

O pouco espaço agrícola na Europa exigia que as plantações rendessem o máximo possível. Muito salitre era importado da sua principal fonte natural, as minas do Chile. Entretanto, para as potências europeias era de vital importância livrar-se da dependência dessa fonte externa, pois em caso de guerra o abastecimento poderia ser interrompido. O interesse em se descobrir fontes alternativas de nitratos atingia o seu ponto máximo.

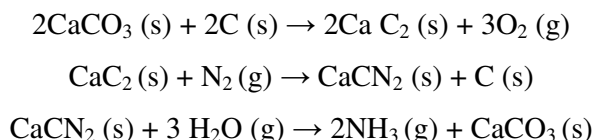
Desde meados do século XIX sabia-se que a destilação do carvão mineral (etapa necessária para que este pudesse ser utilizado nas indústrias siderúrgicas) fornecia, como subproduto, a amónia (NH_3). Inicialmente esse subproduto era considerado indesejável e desprezado. Após o reconhecimento de sua importância para a produção de fertilizantes, passou a ser um dos produtos mais valorizados da destilação do carvão. Esse método de produção, contudo, mostrou-se insatisfatório, pois como a quantidade de nitrogénio presente no carvão é muito pequena, consequentemente, a amónia produzida dessa forma não conseguiria atender à crescente demanda do mercado. (Wiley-VCH, 2002)

Tal facto levantou um problema digno da atenção de muitos pesquisadores: um simples cálculo mostrava que o consumo mundial de fertilizantes nitrogenados elevar-se-ia rapidamente para milhões de toneladas anuais devido ao aumento da população. Só existiria uma fonte capaz de fornecer um suprimento praticamente inesgotável do elemento nitrogénio: a atmosfera. Assim, os cientistas concentraram os seus esforços no sentido de criar um processo que permitisse transformar, a baixo custo e em larga escala, o nitrogénio do ar em nitratos ou amónia assimiláveis pelas plantas. O grande obstáculo era o facto de este ser praticamente inerte, ou seja, dificilmente reage com outras substâncias, pelo menos nas condições ambientais.

Um dos primeiros processos para a sua transformação em produtos utilizáveis foi desenvolvido no final do século XIX por Margueritte e Sourdeval. A partir da barita cáustica [hidróxido de bário, $\text{Ba}(\text{OH})_2$], carvão e gás nitrogénio, sob altas temperaturas, produziu-se o cianeto de bário, $\text{Ba}(\text{CN})_2$. Este, reagindo com o vapor de água a temperaturas muito mais baixas, fornecia a desejada amónia e o hidróxido de bário era recuperado. Tal processo mostrou-se economicamente inviável, pois requeria um consumo de energia muito grande.



Mais sucesso teve os químicos Adolph Frank e Nicoden Caro que começaram a produzir o fertilizante cianamida cálcica, CaCN_2 , em 1898. Partindo de calcário e carvão, submetidos à acção de um arco voltaico (faísca eléctrica), produzia-se o carboneto de cálcio, CaC_2 . A seguir, realizava-se a reacção do gás nitrogénio com carboneto de cálcio, obtendo-se a cianamida cálcica. Esta podia ser adicionada directamente ao solo como fertilizante, pois uma das suas características é interagir facilmente com água produzindo amónia. As reacções químicas que traduzem este processo são as seguintes:



Este processo "indirecto" de produção de amónia foi bastante utilizado, mas os cientistas continuaram à procura de um método "directo" que utilizasse as matérias-primas mais abundantes, condição decisiva para tornar o processo mais barato. (Chagas, 2007)

Com esse objectivo, no início do século XX, químicos e engenheiros tentaram obter, em larga escala, a reacção do nitrogénio com oxigénio do ar. Esses gases estão misturados na atmosfera sem reagir, excepto durante as tempestades, quando a energia de um relâmpago que actue sobre eles produz óxidos de nitrogénio. A partir dessa observação da natureza, os pesquisadores tentaram fazer o mesmo em laboratório e em escala industrial. Assim, em 1905, foi implantada a primeira fábrica operando o processo criado por Kristian Birkeland e Samuel Eyde. Nesse processo, o ar era passado através de um arco voltaico a temperatura superior a 3000°C , dando origem a óxido nítrico (monóxido de mononitrogénio, NO), que, ao interagir com o gás oxigénio, formava o dióxido de mononitrogénio, NO_2). Este, ao ser absorvido pela água, forma uma mistura dos ácidos nitroso (HNO_2) e nítrico (HNO_3). Este último é uma importante fonte de iões nitrato (NO_3^-), fundamental para a produção de fertilizantes.

O processo Birkeland-Eyde, inicialmente recebido com esperanças, apresentava, no entanto, grandes problemas. Apenas 2% da mistura gasosa inicial se transformava efectivamente em óxido nítrico. Além disso, o consumo de energia eléctrica era muito grande (da ordem de 60 kWh por tonelada de N_2) e poucos países dispunham de fontes baratas de energia eléctrica (razão pela qual o processo foi desenvolvido na Noruega, onde havia grande potencial hidroeléctrico). As dificuldades encontradas levaram a um progressivo abandono desse método, à medida que outro processo mais vantajoso para a fixação do nitrogénio foi sendo desenvolvido. A última fábrica a operar comercialmente o processo Birkeland-Eyde fechou em 1940.

Paralelamente a essas tentativas, outros pesquisadores vinham investigando a reacção de nitrogénio com hidrogénio. Já em 1795, o químico Georg F. Hildebrandt tentara sintetizar amónia a partir desses gases, mas à pressão e temperatura ambiente essa reacção praticamente não ocorre. Provocar a reacção com faísca eléctrica consumia muita energia para um rendimento decepcionante. Tendo em conta a energia das ligações das partículas N_2 , H_2 , e NH_3 , era de prever, para os químicos, que essa reacção, deveria ter uma extensão apreciável, em determinadas condições.

Sabia-se que o aumento da temperatura podia tornar as transformações químicas mais rápidas. Elevando-se a temperatura a aproximadamente $1000^{\circ}C$ é possível formar amónia, mas em proporção muito pequena: apenas cerca de 0,01% do volume total. Concluiu-se que, se por um lado as elevadas temperaturas poderiam tornar a reacção mais rápida, por outro elas favoreciam a decomposição da amónia.

Por volta de 1900, o químico alemão Fritz Haber começou a estudar a reacção de síntese da amónia. Já em 1905, Haber apercebera-se que a reacção de N_2 com H_2 não poderia ser feita a mais de $300^{\circ}C$, e que à pressão ambiente se obtinha muito pouca amónia. Suas tentativas voltaram-se, então para fazer a síntese sob pressões elevadas. Dificuldades técnicas para a construção de aparelhos que possibilitassem tais testes atrasaram a empreitada. (Wiley - VCH, 2002)

As observações de Haber mostraram que, quanto maior a pressão a que se submetessem os gases, maior seria o rendimento em amónia. Os compressores então disponíveis permitiam a obtenção de pressões até 200 atmosferas.

Haber e seus colaboradores testaram ainda diversos metais para descobrir na superfície de qual deles a reacção ocorria mais rapidamente (era facto bem conhecido que

alguns gases interagem mais rapidamente quando colocados sobre certas superfícies metálicas). Procuraram descobrir também qual seria o melhor intervalo de temperatura para se trabalhar. Tudo precisava ser bem controlado para proporcionar o maior rendimento possível, com rapidez apreciável, tornando o processo viável economicamente.

Uma indústria alemã, a Badische Anilin und Sodafabrik, interessou-se pelo processo de Haber e construiu instalações que permitiram a produção de amónia em escala industrial. Os principais problemas técnicos que surgiram para o funcionamento da fábrica foram resolvidos por Carl Bosch. Por esse motivo, o processo de síntese da amónia, cujos fundamentos são utilizados nas indústrias até hoje, é conhecido como processo Haber-Bosch. A figura seguinte mostra uma foto de Haber e Bosch.



Figura 1: Fritz Haber (1868 – 1934) e Carl Bosch (1874 – 1940)

Por essa invenção, Fritz Haber foi agraciado com o prémio Nobel de Química no ano de 1918. Carl Bosch recebeu a mesma honraria em 1931, por seu trabalho com transformações químicas sob altas pressões.

A primeira fábrica de amónia começou a funcionar na cidade de Oppau, em 1913, com produção de 30 toneladas por dia. Com o início da Primeira Guerra Mundial em 1914, os alemães tiveram bloqueada a importação de salitre do Chile. Por isso, trataram de ampliar a obtenção de amónia e uma segunda fábrica começou a funcionar em Leuna em 1917. No final da Primeira Guerra, em 1918, a produção alemã já era de 350 toneladas por dia. (Wiley-VCH, 2002)

Actualmente, a amónia é extremamente importante para a indústria química, pois é matéria-prima para a obtenção de outros produtos, como ácido nítrico, fertilizantes e

explosivos. A capacidade mundial de produção de amónia supera 140 milhões de toneladas anuais (dados de 1989).

Em Portugal produz-se amoníaco desde 1951, tendo sido utilizado no primeiro processo a via electrolítica. Actualmente a única fábrica produtora de amoníaco no país é a AP – Amoníacos de Portugal, em funcionamento desde 1984, no lugar do Lavradio, Setúbal. A figura 2 mostra uma imagem da nova fábrica de amoníaco no Lavradio. Esta fábrica baseia-se num processo de oxidação parcial pelo qual os hidrocarbonetos são gaseificados a alta pressão e temperatura, dando origem a um gás que, depois de sujeito a diversas purificações e transformações, é convertido em amoníaco através duma reacção catalítica. Este processo é muito flexível em termos de matéria-prima, permitindo utilizar as fracções mais pesadas da destilação do petróleo, nomeadamente resíduos de vácuo ou mesmo resíduos asfálticos, que são aqueles que, por terem menor gama de aplicações, estão disponíveis no mercado a preços mais baixos.



Figura 2: Foto da Fábrica de Amoníaco no Lavradio, Setúbal

Esta tem uma capacidade de 900 t/dia e 80% da sua produção serve para abastecer as Unidades Fabris da ADP – Adubos de Portugal, situadas no Lavradio, Setúbal e Alverca. Exporta cerca de 20% da sua produção.

1.2. Propriedades do amoníaco /amónia

O amoníaco (NH_3) é um gás incolor, de odor característico e irritante, que quando submetido a pressão é um gás no estado líquido. É inflamável, tóxico e corrosivo.

A tabela 1 apresenta uma lista das propriedades físicas mais importantes do amoníaco. (Air Liquide, 2007)

Tabela 1: Propriedades físicas do amoníaco

Símbolo químico:	NH_3	
Massa molar:	17,03 g/mol	
Ponto de ebulição a 1013 mbar:	Temperatura:	239,75 K (-33,4 °C)
	Calor latente de ebulição:	1371,2 kJ/kg
Ponto crítico:	Temperatura:	405,55 K (132,4 °C)
	Pressão:	114,8 bar
	Densidade:	235,0 g/L
Estado gasoso a 1 bar e 15°C:	Densidade relativa ao ar:	0,597
Índice de inflamabilidade (% de gás no ar)	Limite Inferior (LII)	15,5
	Limite Superior (LSI)	26,6
Temperatura de ignição	651°C	

A amónia é essencialmente utilizada como fertilizante (85,5%), na produção de ureia (22,4%), nitrato de amónio (15,8%), fosfato de amónio (14,6%) e sulfato de amónio (3,4%). Também é usada na produção de plásticos e fibras sintéticas (5,1 %), resinas, refrigeração industrial, explosivos (4,1%) e em numerosos compostos químicos.

O amoníaco arde quando a condensação do ar atinge valores entre 16 e 25% e é inflamável quando atinge a temperatura de 651°C (tabela 1). Os limites de inflamabilidade de um combustível gasoso definem a faixa de diluição mínima e máxima do gás em ar para que a combustão possa ocorrer. Abaixo do limite mínimo (LII) a mistura não queimará sem a presença contínua de uma fonte de calor externa. Acima do limite máximo (LSI) a mistura do gás age como diluente e a chama não se propaga. Estes dois valores mostram que o risco de inflamação do amoníaco é muito limitado. São estas características que fazem do amoníaco uma substância muito útil na área da refrigeração.

Como fluido usado na refrigeração, o amoníaco apresenta numerosas características e vantagens, sendo as mais importantes as seguintes: (Othmer, 2003)

- Possui boas propriedades termodinâmicas, de transferência, de calor e de massa, em particular dentro das condições definidas pelos serviços e o rendimento das máquinas utilizando amoníaco é dos melhores.
- É quimicamente neutro para os elementos dos circuitos frigoríficos, com exceção do cobre.
- O amoníaco não se mistura com o óleo lubrificante.
- Não é sensível na presença de ar húmido ou de água.
- É facilmente detectável em caso de fuga por ser muito leve e devido ao seu odor, desta forma, é mais fácil detectar uma falha no circuito.

Estas características fazem com que o amoníaco entre num mercado muito competitivo em termos de empresas, fábricas e máquinas de refrigeração.

Apesar das vantagens, o amoníaco apresenta também alguns riscos: (Air Liquide, 2007)

- Ingestão: Perigoso. Os sintomas incluem náusea e vômitos, causando danos nos lábios, boca e esófago.
- Inalação: Os vapores são extremamente irritantes e corrosivos.
- Pele: Soluções concentradas podem produzir queimaduras severas e necroses.
- Olhos: Pode causar danos permanentes, inclusive em quantidades pequenas.

O amoníaco apresenta um limite de tolerância de exposição laboral que ronda uma média de 35 p.p.m., variando entre 25 e 50 p.p.m., conforme a legislação laboral de cada

país. Para valores superiores a 50 p.p.m. devem ser utilizados equipamentos de protecção adequados.

1.3. Produção da amónia

A amónia anidra é produzida em cerca de 80 países. Aproximadamente 85% é usada para a produção de fertilizantes de nitrogénio, dos quais cerca de 6% são para aplicação directa nos campos.

O comércio da amónia aumentou de 18,9 milhões de toneladas em 2005 (CAGR*) de 2,6% p.a. prevendo-se alcançar 23 milhões de toneladas de amónia em 2015. (Prince, 2006)

O crescimento comercial levou ao fecho de pequenas unidades industriais não competitivas, virando o mercado para exportação, com fábricas de grande capacidade de produção com evidentes vantagens, nos custos das matérias - primas e nas logísticas.

A América do Norte continua a ser o maior importador, seguida de perto pela Índia.

*- Compound Annual Growth Rate

A figura 3 mostra a evolução da produção de amónia em milhões de toneladas ao longo de 8 anos (1999 – 2006).

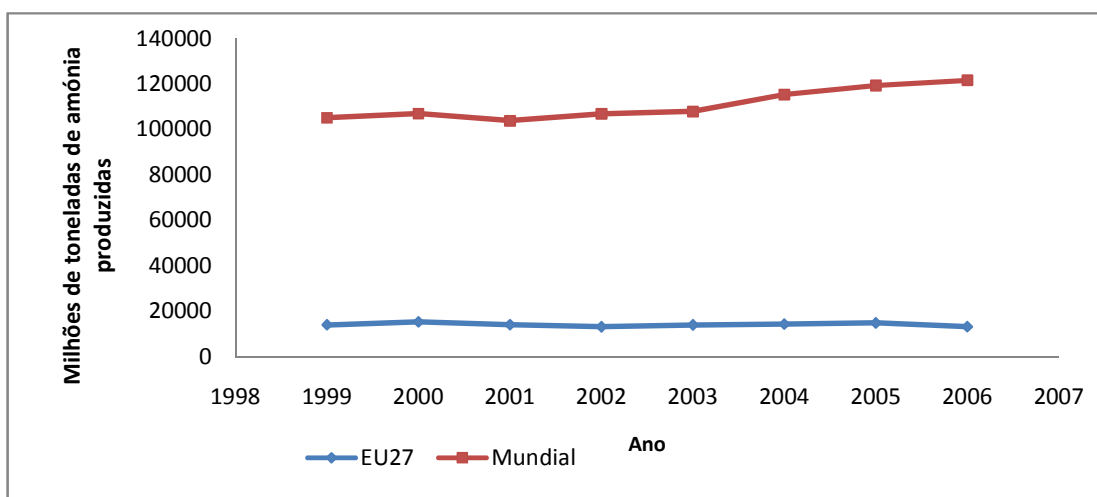


Figura 3: Produção de amónia Mundial (1999- 2006) (IFIA)

A tabela 2 mostra a produção de amoníaco desde 2004 a 2006, em várias regiões do Mundo.

Tabela 2 – Produção Mundial de Amónia (IFIA, 2006)

Região	(milhões de toneladas de NH ₃)		
	2004	2005	2006
Europa Ocidental	11924,0	12026,3	10504,5
Europa Central	5850,5	6163,1	5657,7
Portugal	296,7	260,9	180,0
Europa Oriental	19788,9	20925,8	21599,3
Ásia	24661,8	25355,1	25960,7
América do Norte	15935,0	14193,4	13759,1
América do Sul	8932,6	9001,8	9525,8
África	4016,7	4036,4	4065,8
Total do mundo	140284,2	145171,2	147966,2
Total EU 27	17371,5	18034,3	16014,0

O aumento de produção da amónia a nível mundial deve-se essencialmente à sua utilização para a produção de fertilizantes para aumentar a produtividade agrícola.

1.4. Utilização da amónia

A utilização industrial da amónia varia de acordo com a região. Por exemplo, o uso industrial representa 20% da produção da amónia nos EUA e Europa de Oeste, 10% na URSS, 1-10% na Ásia e 5% na América Latina e norte de África. Na maioria dos países os fertilizantes de amónia são consumidos para fins domésticos e directamente ou são convertidos em compostos fertilizantes tais como a ureia, nitrato de amónio, fosfato de amónio e uma grande variedade de fertilizantes misturados. Contudo, quase 29% dos fertilizantes nitrogenados são consumidos como material de aplicação directa nos Estados Unidos da América. O uso de soluções de nitrogénio como a ureia e o nitrato de amónia tornou-se também popular nos Estados Unidos da América e URSS. (Othmer, 2003)

Na década de 80 ainda existiam regiões com deficientes produções, especialmente a China, Índia, América do Sul e Países Africanos. Estas deficiências regionais têm significado nos negócios mundiais. Em 1984, o comércio no Mundo da amónia e ureia aumentou para 8,5 e 13,6 milhões de toneladas de NH_3 , respectivamente. A amónia é usualmente transportada por navios, assim como a ureia.

A figura 4 ilustra a utilização da amónia, nos Estados Unidos da América, no ano de 1986.

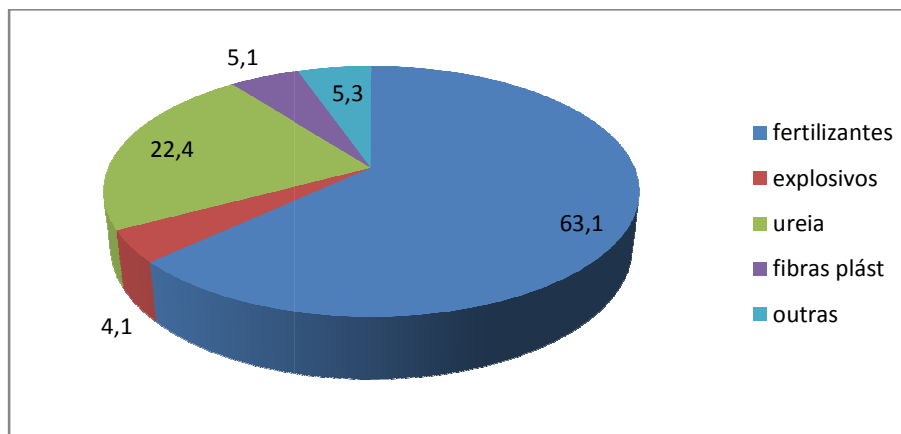


Figura 4: Utilização da amónia nos Estados Unidos da América 1986 (Othmer, 2003)

A figura 5 mostra os principais exportadores e importadores de amónia. Actualmente, os maiores exportadores são o Trinidad e Tobago (22%) e a Rússia (29%); o maior importador é os Estados Unidos da América (35%).

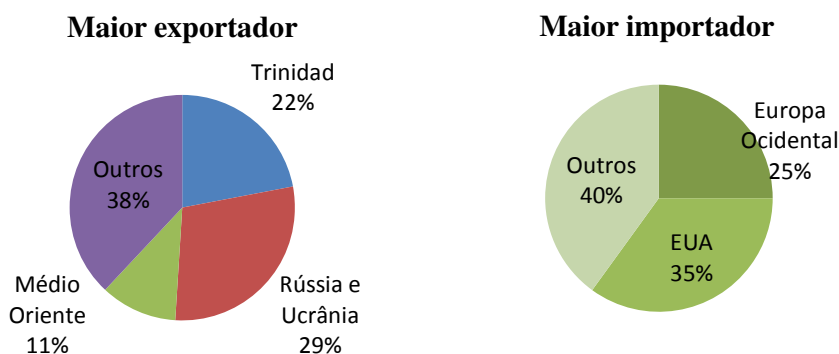


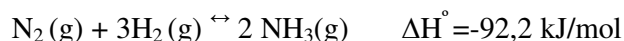
Figura 5 – Importação e exportação de amónia referente ao ano de 2001 (IFIA, 2006)

2. Métodos de Produção Industrial de Amónia

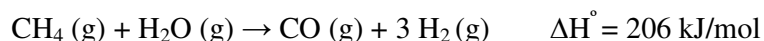
Os métodos de produção de amoníaco são idênticos ao de Haber-Bosch, variando apenas os parâmetros: temperatura, pressão, catalisador e o método de obtenção das matérias-primas, o hidrogénio e o nitrogénio. Para a síntese da amónia o nitrogénio é obtido a partir do ar atmosférico por diferentes processos, enquanto o hidrogénio pode ser obtido de várias fontes como gás natural, petróleo e fuel ou ainda a partir da electrólise da água.

2.1. Processo de Haber-Bosch

A produção tradicional de amoníaco é conseguida pela reacção entre o hidrogénio e azoto, na presença de um catalisador, uma mistura de ferro com óxido de potássio e de alumínio, segundo o processo de Haber-Bosch, conforme reacção:



O hidrogénio pode ser obtido por processos petroquímicos (77%) que partem do gás natural (principalmente metano). Da reacção de conversão do gás natural em gás de síntese, obtém-se o hidrogénio:



O azoto (existente em grande abundância na atmosfera) é retirado directamente do ar (p.e (azoto) = -196°C e p.e. (oxigénio) = -183°C). Foi o primeiro processo químico a usar condições de alta pressão. A figura 6 mostra o diagrama do processo Haber-Bosch.

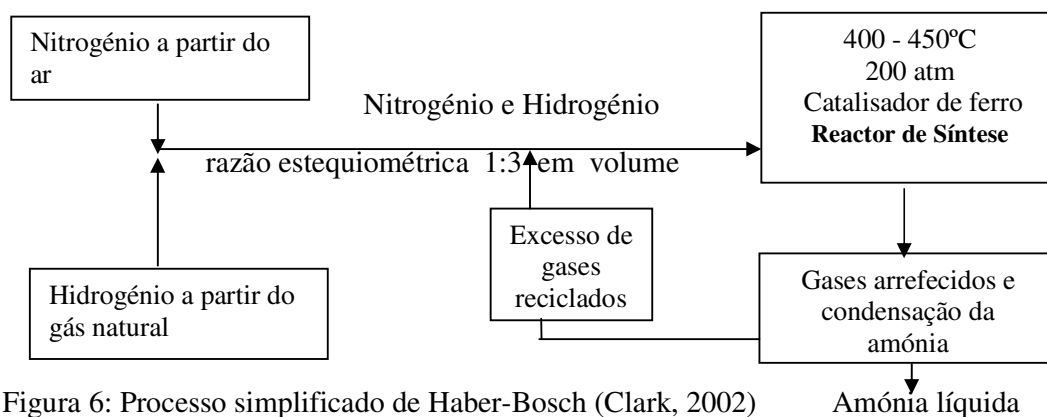
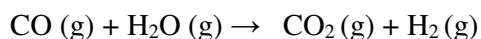
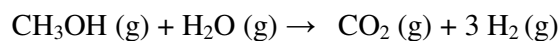


Figura 6: Processo simplificado de Haber-Bosch (Clark, 2002)

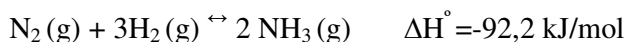
Este processo é caracterizado por ser efectuado a temperatura e pressão elevadas o que faz com que os custos de equipamento sejam bastante elevados. A reciclagem dos reagentes não convertidos leva a atingir um rendimento na ordem dos 98%.

2.2. Processo de produção de amónia a partir do metanol

Este processo é semelhante ao anterior, a amónia é produzida a partir de uma mistura de nitrogénio e hidrogénio por um processo catalítico, mas utiliza o metanol como fonte de hidrogénio. As reacções que ocorrem na alimentação da mistura são as seguintes:



para além da reacção de síntese de amónia.



A alimentação é constituída por uma mistura de vapor, o qual é composto de 30 a 60% em vol de metanol e 40 a 70% vol de vapor. A razão de vapor: metanol é de 1: 3 e passa através de pelo menos um leito catalítico com pressões entre 30 e 200 bar. A temperatura no leito catalítico horizontal varia entre 200 e 500°C. (Davey, 2004)

A partir do leito catalítico a primeira mistura gasosa é retirada, a qual, compreende 40 a 80% vol de hidrogénio e 10 a 30% vol de dióxido de carbono, calculado em base seca. Esta primeira mistura gasosa é arrefecida e o dióxido de carbono é removido com um gás de lavagem. É assim gerada uma segunda mistura gasosa compreendendo, pelo menos, 95% em vol de nitrogénio e hidrogénio, que serve de alimentação, como gás de síntese, para a produção catalítica da síntese de amónia.

A síntese de amónia por este processo pode ser feita em um ou vários estágios; uma das variantes possíveis consiste na passagem do gás de síntese através de pelo menos dois reactores contendo um catalisador, num dos quais o gás de síntese é usado como meio de

arrefecimento para arrefecer o catalisador. Um diagrama do processo simplificado é apresentado na figura 7.

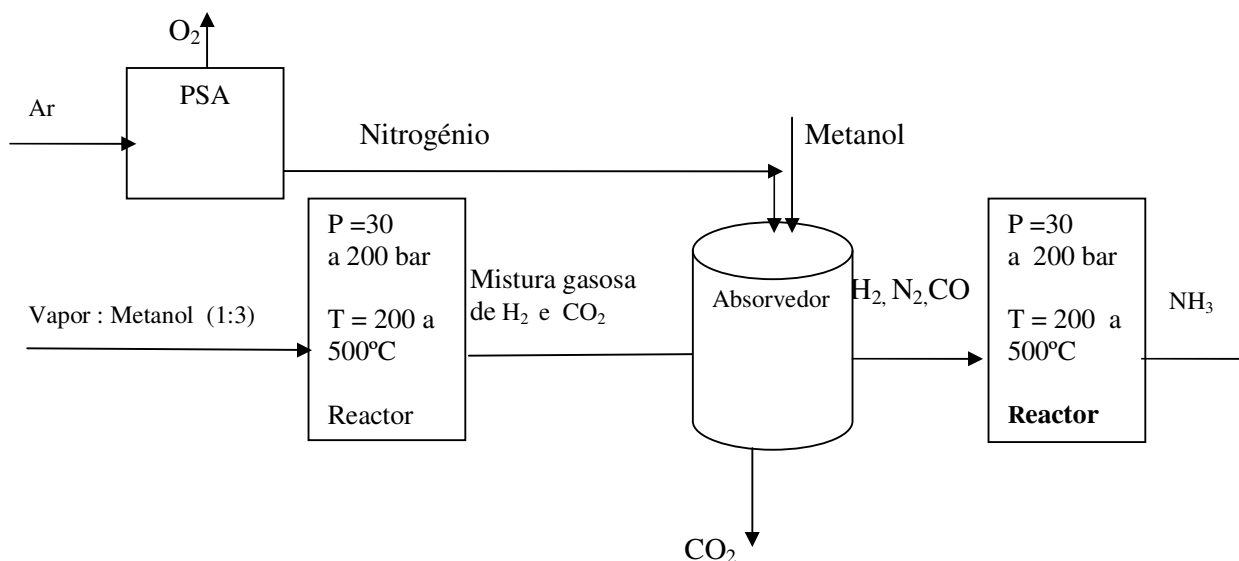
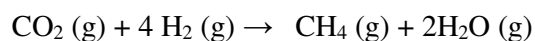
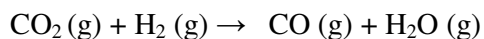
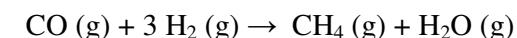


Figura 7: Diagrama da produção de amónia a partir do metanol (Davey, 2004)

Uma das técnicas utilizadas é fazer passar a mistura de alimentação em vários leitos de catalisador descontínuo, em que pelo menos um destes é indirectamente aquecido através do fluido de aquecimento.

Para a purificação do gás da primeira mistura gasosa podem ser utilizadas várias técnicas que podem ser combinadas entre si. Uma das hipóteses é remover o CO₂ lavado com metanol a temperaturas que variam entre -20°C e -70°C. Esta remoção do CO₂ pode também ser efectuada por adsorção com pressão oscilante (PSA); deste modo podem ser combinados os dois métodos utilizando a técnica de adsorção antes da limpeza com metanol.

Após a remoção do CO₂, a primeira mistura gasosa é passada através de uma metanização catalítica, no qual o CO reage com o hidrogénio para obter CH₄. O CO₂ residual reage também para obter metano, de acordo com as seguintes reacções:



Este método permite a produção à escala industrial mesmo se não existirem combustíveis fósseis disponíveis, o aproveitamento do dióxido de carbono produzido durante o processo para a produção de ureia e o gás de síntese é utilizado como meio de arrefecimento do catalisador (o que reduz o consumo de água).

2.3. Processo de oxidação parcial

A produção de amoníaco por este processo difere do anterior basicamente no método de obtenção do hidrogénio para a síntese. Os principais processos de oxidação parcial são o processo Shell e o processo Texaco, que estão comercialmente disponíveis. A figura 8 representa um diagrama do processo. As condições de operação no gerador de gás variam de 1200°C a 1370°C e de 3100 kPa a 8270 kPa (450-1200 psig). Geralmente, os petróleos pesados são a alimentação dos hidrocarbonetos; contudo, o processo pode também acomodar alimentações desde o gás natural a óleos residuais.

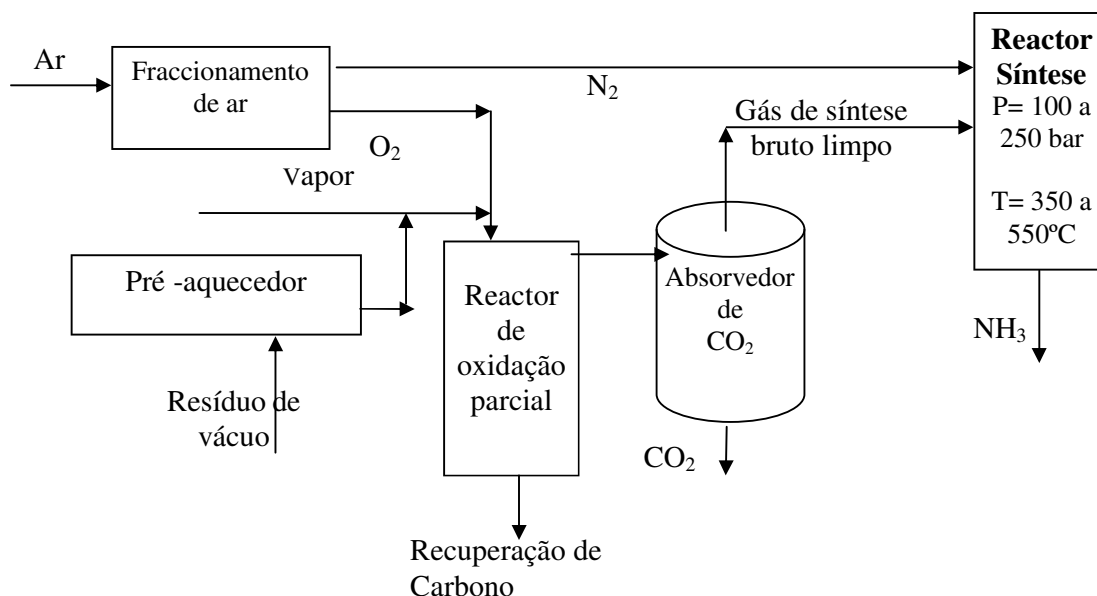


Figura 8: Diagrama de blocos do processo de oxidação parcial para a produção de gás de síntese. (Othmer, 2003)

No processo de gaseificação Shell e Texaco, a matéria-prima (os hidrocarbonetos) é pré-aquecida e introduzida nos reactores de oxidação parcial, onde é gaseificada por acção de uma mistura de oxigénio e vapor. Uma reacção com chama não catalítica produz o gás de

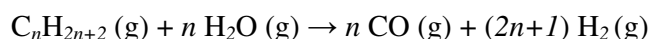
síntese bruto. O gás de síntese é uma mistura de hidrogénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano que resulta da reacção entre vapor e hidrocarbonetos.

O efluente quente do reactor é arrefecido através da geração de um vapor de alta pressão em tubos de aquecimento especialmente concebidos para o processo Shell. No Texaco é arrefecido através de um refrigerador de água até à temperatura de saturação.

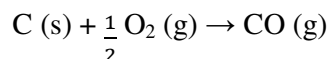
A produção de amónia por oxidação parcial de hidrocarbonetos depende até certo ponto do passo de gaseificação.

A oxidação parcial é utilizada para a conversão dos hidrocarbonetos a CO e H₂, CO₂ e H₂O, segundo as reacções:

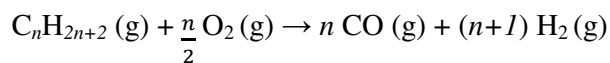
Gás natural e Nafta:



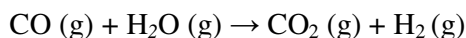
Carvão:



Hidrocarbonetos:



Estes produtos (CO e H₂O) reagem segundo a reacção:

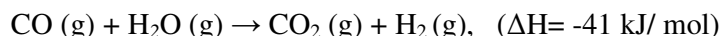
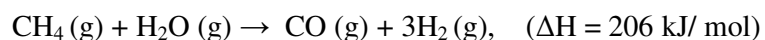


Conseguindo-se deste modo aumentar substancialmente o teor em hidrogénio, que é o único gás da gaseificação que interessa para a produção de amoníaco. Este processo apresenta uma melhor e mais limpa reutilização de resíduos e uma maior flexibilidade para uma larga gama de produtos.

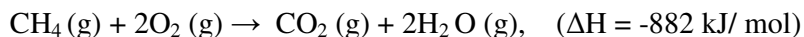
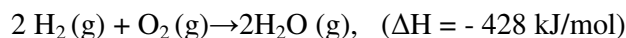
2.4. Steam reforming

Aproximadamente 75-80% do volume da produção mundial de amónia é feito através de operações de steam reforming e cerca de 65-70% destas, usam gás natural como

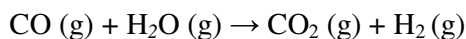
alimentação. A figura 9 mostra um processo tipo utilizando hidrocarbonetos leves como alimentação. A alimentação, que vai do gás natural à nafta sofre, em primeiro lugar, a dessulfurização, depois é misturado com o vapor e pré-aquecido a 540°C. A mistura do vapor e do gás é reformado no reformador primário. Cerca de 70% do CH₄ é convertido em hidrogénio e CO₂, segundo as reacções:



O gás resultante deste processo é enviado para o reformador secundário, onde é misturado com ar comprimido que foi pré-aquecido a cerca de 540°C. A temperatura deve ser elevada para deslocar a posição do equilíbrio para a direita (reacção endotérmica), produzindo maior quantidade de gases, monóxido de carbono e hidrogénio. Isso é conseguido através da introdução de ar no reformador secundário, onde ocorre a combustão do metano e do hidrogénio. (Appl, 1999)



Esse aumento de temperatura produz mais vapor, que reage com o CH₄ em excesso. A quantidade de ar introduzida no reformador secundário deve ser suficiente, de modo a conter a quantidade de nitrogénio exigida para a síntese, para que a razão estequiométrica hidrogénio: nitrogénio seja de 3:1. O gás reformado é arrefecido e limpo. Depois de arrefecido, o gás efluente do segundo reformador entra num conversor shift de CO, (reactor) onde ocorre a seguinte reacção:



O gás que sai do conversor shift é arrefecido e num sistema de absorção/separação de CO₂, é removido. O dióxido e o monóxido de carbono em excesso são removidos pela reacção do hidrogénio para produzir metano e água, na metanização. O gás que sai do

metanizador é depois comprimido num reactor que opera numa gama de pressões entre 140 e 350 atm, onde se produz o amoníaco.

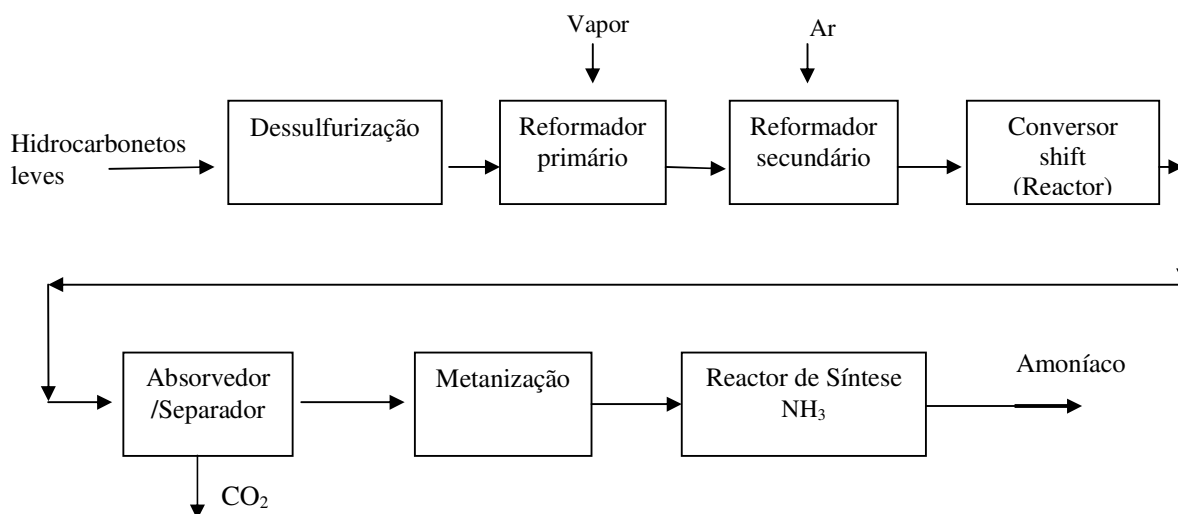


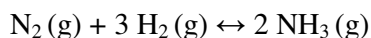
Figura 9: Diagrama de blocos para a produção de amónia pelo processo de Steam Reforming (Othmer, 2003)

O principal método de obtenção da amónia é o de Haber-Bosch, que foi o primeiro a produzir amónia em escala industrial em 1913 na Alemanha. Os outros métodos partem do mesmo fundamento do método de Haber-Bosch variando apenas os parâmetros temperatura, pressão e tipo de catalisador.

Para a síntese da amónia o nitrogénio é obtido a partir do ar atmosférico por diferentes processos, nomeadamente utilização de membranas (PSA) e processos criogénicos, enquanto o hidrogénio pode ser obtido de várias fontes como gás natural, petróleo e fuel ou ainda a partir da electrólise da água.

3. Características Gerais e Operatórias para o Processo de Produção de Síntese da Amónia

A amónia é sintetizada pela reacção reversível entre o hidrogénio e o nitrogénio.



As considerações essenciais para a síntese da amónia são a capacidade de determinar as quantidades presentes na mistura em equilíbrio a várias temperaturas e pressões. A cinética tem sido estudada numa gama de pressões que variam entre 1000 a 101000 kPa (10-1000 atm) e temperaturas de 300 a 600 °C. Os dados experimentais indicam que K_p depende não só da temperatura e da pressão, mas também da razão entre o hidrogénio e o nitrogénio presentes. (Appl, 1999)

A reacção entre o hidrogénio e o nitrogénio para formar amónia, à escala industrial é sempre catalisada heterogénea. Muitos catalisadores comerciais são baseados no ferro metálico, produzido na sua maioria a partir da magnetite, Fe_3O_4 , que tem sido promovido usando alcalis na forma de potássio e metais, assim como o alumínio, cálcio ou magnésio.

As variáveis que afectam a síntese de amónia: (Othmer, 2003)

Pressão de síntese – a reacção de amónia ocorre com uma diminuição no volume, por isso, de acordo com o Princípio de Le Chatelier um aumento na pressão aumenta a percentagem de amónia no equilíbrio. A velocidade de reacção é também acelerada aumentando a pressão.

Temperatura de síntese – devido à natureza exotérmica da reacção de síntese de amónia, as altas temperaturas aumentam a velocidade de reacção, mas a quantidade de amónia em equilíbrio diminui, a desactivação termal do catalisador também aumenta com a temperatura.

Velocidade espacial – a velocidade espacial é a razão entre a velocidade volumétrica do gás existente em condições padrão e o volume de catalisador. Geralmente, a percentagem de amónia no gás de saída diminui à medida que a velocidade espacial aumenta, contudo, o mesmo volume de catalisador a velocidades espaciais maiores é capaz de produzir mais amónia. Normalmente as velocidades espaciais para operações comerciais estão entre 8000 e 60000 h⁻¹.

Composição do gás de entrada – o efeito da composição do gás de entrada varia dependendo do nível de inertes, da concentração de amónia e da razão entre o hidrogénio e o nitrogénio. A existência de amónia no gás que entra (reciclada) afecta a velocidade de reacção. A maioria das fábricas opera à razão do hidrogénio: nitrogénio de 3:1; contudo o óptimo pode ser menos do que isso. Algumas fábricas têm sido concebidas para operar a uma razão de hidrogénio: nitrogénio de 2,0 a 2,8.

Tamanho das partículas do catalisador – A actividade do catalisador aumenta à medida que as partículas do catalisador diminuem em tamanho e a razão da área de superfície do catalisador em relação ao volume aumenta. Partículas do catalisador pequenas têm também uma resistência inferior à transferência de massa dentro da estrutura porosa do catalisador. Existem catalisadores de vários tamanhos. A perda de carga ao longo do reactor aumenta para partículas de catalisador mais pequenas.

Considerações ambientais

A produção de amónia por si é relativamente limpa quando comparada com outras produções químicas industriais. A geração do gás de síntese é a principal área que necessita de controlo ambiental e a natureza desse controlo depende das alimentações e do método de processo.

Em termos ambientais a escolha depende essencialmente do processo de obtenção da matéria-prima hidrogénio, para a produção de amoníaco. A tabela 3 relaciona os vários processos para obtenção do hidrogénio. Em termos ambientais podemos referir que o processo de Steam reforming, que utiliza o gás natural como matéria-prima para obtenção do hidrogénio para a síntese de amónia é o melhor, pois emite muito menos dióxido de

carbono para a atmosfera e consome menor quantidade de energia, respectivamente, 1,6 t CO₂ e 28 GJ HHV por tonelada de NH₃ produzido. (Prince, 2007)

Alimentações de carvão apresentam muitos dos problemas ambientais sérios. Emissões de partículas a partir da manipulação e do processo do carvão têm que ser controladas. A cinza e a escória sólida removidas nos passos de gaseificação têm que ser dispostos de forma ambientalmente segura. Alguns processos de gaseificação produzem quantidades significativas de outros subprodutos líquidos tais como alcatrão, fenóis, e naftas, os quais têm que ser recuperados ou incinerados.

A oxidação parcial dos hidrocarbonetos líquidos pesados necessita de algum controle ambiental simples. A principal fonte de partículas é o carbono ou a fuligem formada a alta temperatura no passo de oxidação. A fuligem é lavada a partir do gás de síntese bruto e depois é reciclada para o gaseificador, ou recuperada como partículas sólidas de fuel (pellets). O tratamento de condensação do enxofre é em princípio semelhante ao que é utilizado para a gaseificação do carvão, embora a quantidade dos potenciais poluentes gerados é normalmente menor. (Othmer, 2003)

O reforming do gás natural ou da nafta é das operações mais limpas nas operações de produção do gás de síntese. A maior parte do gás natural contém níveis suficientemente baixos de enxofre, o que torna possível, a sua remoção num sistema de absorção de leito fixo simples. Níveis altos de enxofre são levados para tratamento num sistema convencional de absorção-separação, por remoção do gás ácido, como as MEA.

As distintas legislações estabelecem limitações nos efluentes líquidos, para a amónia dependendo das disposições locais. A gama de valores é de 0,05 a 0,1875 kg de amónia (como N₂) por tonelada de produto numa base máxima diária; para um período de 30 dias, em média os valores devem andar de 0,025 a 0,0625 kg de amónia (como N₂) por tonelada de produto. Geralmente o pH dos efluentes deve estar entre 6 e 9. (Othmer, 2003)

Considerações económicas

Os custos capitais e a energia necessários para a produção de amónia estão largamente dependentes das alimentações usadas. A tabela 3 representa a comparação entre os custos, emissões de poluentes e as exigências energéticas para uma fábrica grande de

amoníaco usando várias alimentações. A utilização de energia aumenta quando variamos a alimentação do gás natural para o carvão ou água.

Tabela 3 – Comparação dos Processos para obtenção de hidrogénio

Comparação dos Processos da Amónia				
Feedstock	Processo	Custo Capital Index	Energia /t NH ₃	Emissão de CO ₂ / t NH ₃
Gás natural	Steam reforming	1	28 GJ HHV	1,6 t
Nafta	Oxidação parcial	~1,3 – 1,5	35 GJ HHV	2,45 t
Hidrocarbonetos pesados/ resíduos de vácuo	Oxidação parcial	~1,5	38 GJ HHV	2,2 t
Carvão	Oxidação parcial	~1,5 – 2,0	42 GJ HHV	3,3 t

Fonte: Modern Production Technologies (Appl, 1997), British Sulphur Nitrogen Cost Model

HHV – Poder calorífico superior (Higher Heating value)

4. Diagrama do Processo

O diagrama de processo irá ser constituído por três partes distintas:

- Produção de hidrogénio pelo processo do Steam Reforming;
- Obtenção de nitrogénio por membranas ou PSA (Pressure swing adsorption) ;
- Síntese de amónia, pelo processo Haber-Bosch.

A figura 10 mostra um diagrama simplificado para a produção de amónia a partir do Steam reforming. A obtenção de azoto fez-se utilizando um PSA para separar o oxigénio do azoto e o hidrogénio pelo processo de Steam reforming. Todo o trabalho desenvolvido foi concretizado no reactor de síntese do amoníaco. O reactor é a peça do equipamento onde se realizam as reacções químicas, e como tal constitui o “coração” do processo químico. O reactor utilizado nas simulações foi um reactor tubular catalítico heterogéneo. A alimentação tem a seguinte composição: hidrogénio, nitrogénio e inertes (algum metano que não reagiu e árgon proveniente do ar atmosférico).

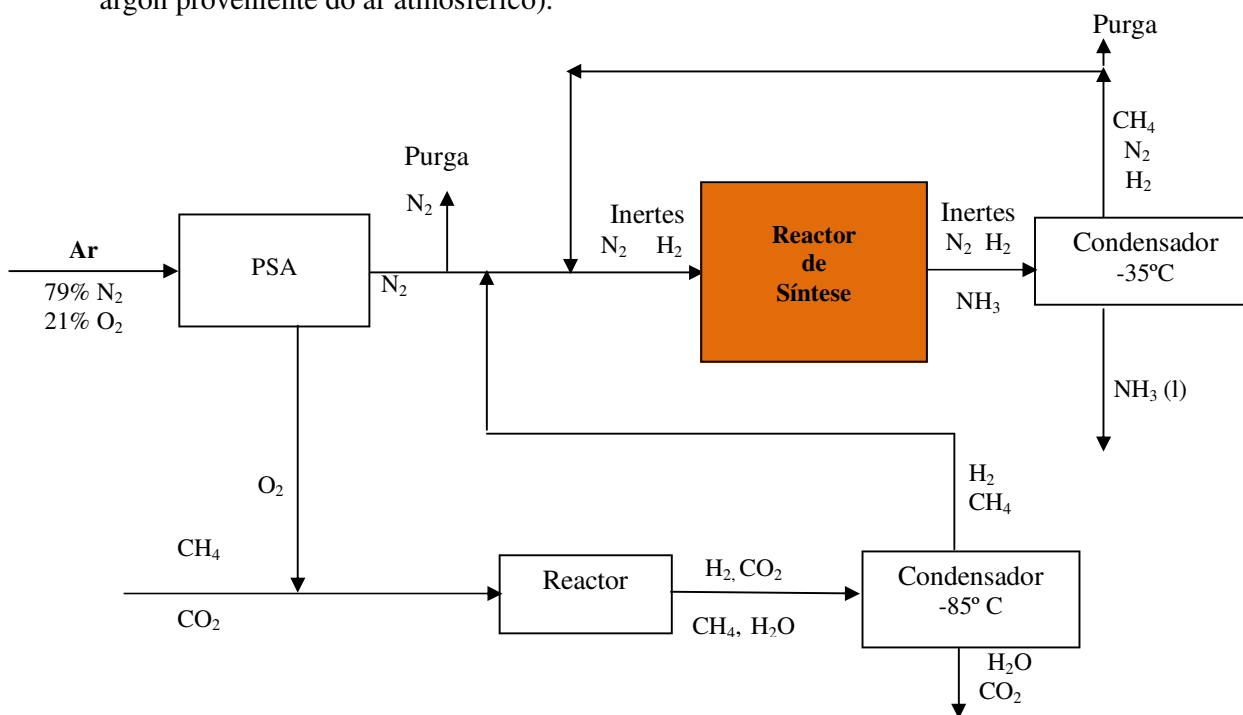


Figura 10: Esquema de produção de amoníaco (Wiley-VCH, 2002)

5. Estudo do Reactor para a Síntese

No projecto de um reactor químico, o engenheiro dever escolher o tipo de reactor, o modo e condições operacionais, funcionamento e o dimensionamento, de maneira a obter a uma escala comercial o máximo de "lucro" dentro das restrições impostas pela natureza das matérias-primas, pelos custos dos produtos, do capital e da mão-de-obra, das necessidades de segurança, de controlo de poluição, de economia de energia, etc. (Coulson, 1982)

Os reactores podem ser classificados segundo diversos critérios que se relacionam com as suas características operatórias. As características que geralmente se utilizam para a classificação de reactores são as seguintes:

- i) Modo de operação – reactores contínuos, descontínuos ou por partidas, reactores semi-contínuos ou semi-descontínuos;
- ii) Tipo de reacção – reactores catalíticos ou não - catalíticos;
- iii) Número de fases presentes – reactores homogéneos e heterogéneos;
- iv) Geometria do reactor; modo de escoamento e de contacto entre as fases:
 - a) Reactor tanque com agitação
 - b) Reactor tubular
 - c) Reactor de leito com enchimento – fixo ou móvel
 - d) Reactor de leito fluidizado.

5.1. Reactores catalíticos heterogéneos

5.1.1. Modelos

Existem basicamente dois grandes tipos de modelos que são correntemente utilizados para reactores catalíticos heterogéneos: (Froment, 1990)

- Modelos em que se ignoram os processos que ocorrem devido à existência de duas fases, e portanto se considera o reactor como se fosse homogéneo, daí a designação de Pseudo-Homogéneos.

- Modelos em que são considerados os fenómenos de transporte entre o seio do fluido e a superfície externa do grão de catalisador e os que ocorrem no interior deste. Estes modelos, dado considerarem efectivamente a existência de duas fases, são designados de modelos Heterogéneos.

A complexidade dos processos catalíticos em reactores químicos é normalmente elevada, sendo necessário ter em conta não só os parâmetros intrínsecos da reacção que se dá à superfície do catalisador, os parâmetros que advêm da estrutura física do catalisador utilizado, bem como os parâmetros relacionados com a operação do reactor catalítico.

Na reacção de síntese de amoníaco existem duas fases, os reagentes em fase gasosa e o catalisador no estado sólido, daí que na nossa simulação iremos usar como modelo um Reactor Heterogéneo Tubular de Leito Fixo.

Nas operações industriais é necessário por razões económicas, recuperar tanto quanto possível o calor produzido pelas reacções exotérmicas. Uma maneira óbvia de fazer isso, é pré-aquecer a alimentação através do fluido reagente e/ou do efluente. Quando o calor da reacção é suficiente para aumentar a temperatura da alimentação de modo a que se realize a conversão desejada no reactor sem posterior adição de calor, ocorre uma operação auto – térmica.

5.1.2. Reactores contínuos tubulares

O reactor tubular é constituído, na sua forma elementar, por um tubo no interior do qual circula o meio reaccional numa dada direcção e em que não existe agitação ou mistura da massa reaccional. A permuta de calor, com o exterior, faz-se geralmente através da parede do tubo.

A figura 11 representa esquematicamente um reactor tubular.

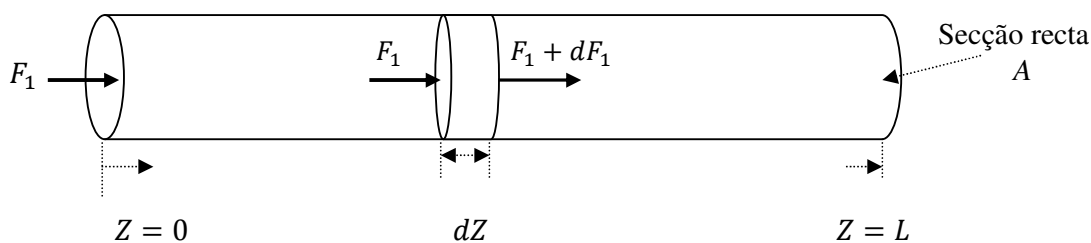
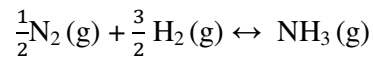


Figura 11: Elemento diferencial de um reactor tubular.

A hipótese mais simples de análise deste tipo de reactor consiste em admitir que a mistura se escoia no interior do tubo como um êmbolo se desloca no interior dum cilindro, a concentração do reagente limitante diminui continuamente ao longo do comprimento do reactor. Assim, neste caso, o reactor designa-se por reactor tubular ideal ou do tipo êmbolo ("plug flow reactor") e considera-se que a velocidade de escoamento é constante numa dada secção transversal e consequentemente a concentração e a conversão são constantes nessa secção recta.

Tendo em conta a reacção:



Os balanços de massa e de energia para o hidrogénio, são feitos para um elemento diferencial de volume, dV , que a seguir se enumeram: (Aris, 1969)

Balanço mássico:

$$F_1 dx_1 = r_1 dV; \quad dV = A dz \quad (1)$$

$$F_1 dx_1 = r_1 A dz \quad (2)$$

$$\frac{dx_1}{dz} = \frac{Ar_1}{F_1} \quad (3)$$

Em que o índice 1 se refere ao hidrogénio. A equação de balanço de energia é obtida equacionando o termo do aquecimento da reacção com o termo do calor sensível dos gases produzidos.

Balanço de energia para o reactor:

$$[\sum_i n_i \{C_p(T, P)\}_i]dT = -\frac{2}{3} [\Delta H_R(T, P)]_3 F_1 dx_1 \quad (4)$$

O reactor opera de modo adiabático. É de salientar que o termo do calor de reacção é para a conversão de 1 mol de hidrogénio, e n_i , na parte esquerda da equação (4) indica a quantidade de cada componente i e é função da conversão, x_1 e de Z .

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{-\frac{2}{3}[\Delta H_R(T,P)]_3 \cdot A \cdot r_1}{\sum_i n_i \{C_p(T,P)\}_i} \quad (5)$$

Onde o coeficiente $\frac{2}{3}$ indica a proporção estequiométrica entre o hidrogénio e o amoníaco, ΔH_R é o calor de reacção, r_1 é a velocidade de reacção relativamente ao hidrogénio e C_p é o calor específico molar. Os valores de C_p e de ΔH_R são funções da temperatura e da pressão.

Com as condições limite:

$$\text{Reactor: } x_1(0) = x_{1f}$$

$$T(Z) = T_f$$

Esta equação é aplicada para cada leito sendo as composições diferentes em cada um.

5.2. Cinética da reacção de síntese de amónia

A síntese catalítica do amoníaco é uma reacção gás - sólido na qual a mistura gasosa tem primeiro que ser transportada através da fase fluida para a superfície do sólido e, se o sólido for um material de tipo poroso, tem que difundir-se ao longo da estrutura de poros para o interior da partícula. Os reagentes serão em seguida adsorvidos na superfície activa e serão quimicamente transformados num produto que subsequentemente se desadsorve, se difunde para o exterior da partícula e é depois transportado para o globo da fase fluida.

Para a síntese de amónia ser economicamente viável, a velocidade de reacção deve ser alta. A velocidade espacial usada nas operações industriais é consideravelmente diferente nos diversos processos e nas várias plataformas industriais que adoptam o mesmo processo. Embora a percentagem de amoníaco na corrente gasosa efluente do conversor diminua à medida que a velocidade espacial aumenta, a quantidade de amoníaco por volume de catalisador, por hora, aumenta. Uma velocidade espacial muito elevada perturba o equilíbrio térmico no conversor e acarreta aumento do custo da remoção do amoníaco em virtude da sua menor percentagem nos gases de saída, tornando necessária a recirculação de grandes

volumes de gás. A maioria das unidades industriais usa uma velocidade espacial entre 1000 e 100000 h⁻¹, mas a gama preferencial é entre 5000 e 30000 h⁻¹ (Foster *et al.*, 1979).

A literatura contém inúmeras expressões de velocidade e muitas delas podem ser usadas depois de pequenas modificações para cálculos nos conversores industriais.

Dyson e Simon, (1968) referem-se à expressão para a formação da amónia a pressões compreendidas entre 150 e 300 atm. Esta é baseada na expressão de Temkin e Pyzhev (1940) corrigida para altas pressões e posteriormente reformulada por Nielson, Kjaer e Hansen no estudo da utilização de reactores industriais.

A velocidade de reacção é expressa através da equação modificada de Temkin e Pyzhev

$$r_1 = f \cdot 3 \cdot (9,8068 \cdot 10^{-6}) \cdot k_r \cdot \left[\left(\frac{K}{K_v} \right)^2 \cdot \frac{p^{1,5} \cdot n_2 \cdot n_1^{1,5}}{n_3 \cdot n_t^{1,5}} - \frac{n_3 \cdot n_t^{0,5}}{n_1^{1,5} \cdot p^{0,5}} \right] \quad (6)$$

Onde k_r , K , e K_v , são respectivamente, a constante cinética da reacção inversa, constante de equilíbrio e termo de correcção da fugacidade. Estas constantes são funções da temperatura e da pressão e são expressas:

$$k_r = \left(\frac{300}{p} \right)^{0,63} \cdot \exp \left[\frac{-24092,2}{T} + 33,5566 \right] \quad (7)$$

$$K = \exp \left\{ \frac{1}{R} \cdot \left[\frac{9184,0}{T} - 7,2949 \cdot \ln T + 0,34996 \cdot 10^{-2} \cdot T + 0,016781 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,03875 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 23,050 \right] \right\} \quad (8)$$

$$K_v(T, p) = (1,7343 - 8,143 \cdot 10^{-4} \cdot p) + (-2,6714 \cdot 10^{-3} + 5,714 \cdot 10^{-7} \cdot p) \cdot T + 2,0 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (9)$$

f representa a actividade do catalisador, que se assume uniforme e constante com o tempo, ($f = 1$), n_i é o fluxo molar do componente i em qualquer ponto do reactor e p a pressão total do sistema. Os índices 1,2,3,4 e 5 referem-se ao hidrogénio, azoto, amoníaco, metano e árgon, respectivamente.

Um aumento na temperatura de reacção significa que mais moléculas reagentes possuem energia suficiente para superar a barreira de energia (energia de activação) tornando assim, a reacção mais rápida em altas temperaturas (porém com rendimento mais

baixo). Uma faixa de temperatura de 400-500°C é condição para conseguir um rendimento aceitável da amónia (10-20%) dentro de um período de tempo aceitável para um catalisador de ferro. (Foster *et al*, 1979)

A figura 12 representa a percentagem de produção de amónia para vários valores de pressão e temperatura.

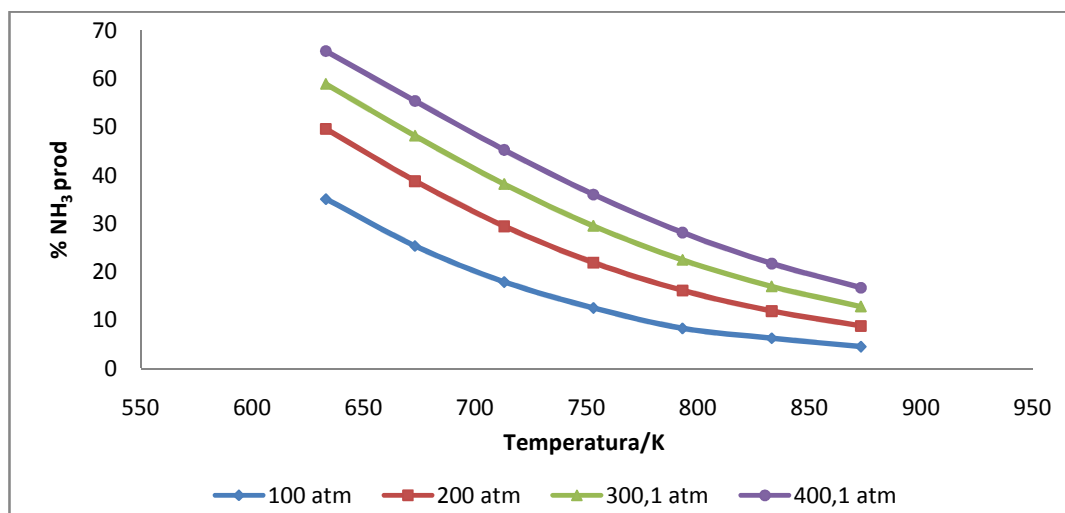


Figura 12: Rendimento de amónia em diversas temperaturas e pressões. (Othmer, 2003)

A 473K e pressões acima de 750 atm, a conversão dos reagentes seria de quase 100% para produzir amónia. Uma vez que existem dificuldades de operar em pressões muito elevadas, valores mais baixos, em torno de 200 atm, são usados industrialmente. Usando uma pressão de 200 atm e uma temperatura de aproximadamente 773K, o rendimento da amónia é na faixa de 10-20%, conforme pode ser observado na figura 12.

Os dois princípios básicos implicados na escolha das condições para efectuar uma reacção são de termodinâmica, sob os títulos de equilíbrio químico e cinética química. Uma vez que todas as reacções químicas são reversíveis, independentemente da rapidez com que as reacções se processem, estas não podem prosseguir para além do ponto de equilíbrio químico na mistura de reacção à temperatura e pressão de equilíbrio. Assim, sob quaisquer condições escolhidas, o princípio do equilíbrio químico, através da constante de equilíbrio, determina até que ponto é possível que a reacção progrida uma vez que se dê tempo suficiente para se atingir o equilíbrio. Por outro lado, o princípio da cinética química determina a que velocidade prosseguirá a reacção no sentido desta atingir a extensão máxima. Se a constante de equilíbrio for muito grande, considera-se para fins práticos a

reação irreversível, mas é fundamental verificar a posição do equilíbrio, especialmente se forem pretendidas conversões elevadas. (Coulson, 1982)

A tabela 4 mostra os valores da constante de equilíbrio da reação de síntese de amónia para uma gama de temperaturas de 25°C a 500°C.

Tabela 4: Correlação entre a temperatura de reação e a constante de equilíbrio para a síntese de amónia (Othmer, 2003).

Temperatura (°C)	K_{eq}	K_{eq} (calculada eq. 8)
25	$0,64 \times 10^3$	$2,9 \times 10^3$
200	$4,4 \times 10^{-1}$	$6,6 \times 10^{-1}$
300	$4,3 \times 10^{-3}$	$0,65 \times 10^{-3}$
400	$1,6 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$
500	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-3}$

Da análise da tabela 4 verifica-se que a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, uma vez que a reação é exotérmica. Um aumento de temperatura favorece a reação da amónia. Os valores calculados pela equação 8, à pressão de 200 atm, são da mesma ordem de grandeza dos valores dados na correlação, excepto para a temperatura de 500°C.

5.3. Catalisadores

5.3.1. Tipo de catalisadores

Ao longo de décadas foram feitos vários estudos sobre o catalisador a utilizar na síntese de amónio. Haber e Bosch testaram cerca de 20 catalisadores. O primeiro catalisador a ser usado na síntese de amónio foi o catalisador à base de ferro, que continha traços de alumina e componentes metálicos alcalinos. Os catalisadores modernos não são muito diferentes do catalisador de Haber original desenvolvido pela BASF.

Actualmente, o principal processo industrial para síntese de amónia utiliza um catalisador de ferro triplamente promovido, operando a temperaturas entre 400 e 700°C e a uma pressão bastante elevada ($\cong 300$ atm). Estas condições severas de reacção requerem muita energia. Os avanços da engenharia ao longo dos anos têm mostrado considerável diminuição no consumo de energia por tonelada de amónia produzida. Na busca de catalisadores cada vez melhores, o catalisador de rutério vem-se mostrando uma alternativa, sendo considerado a segunda geração de catalisadores para síntese de amónia. (Forni, 2006)

Ozaki e colaboradores, por volta de 1970, introduziram um catalisador de rutério promovido que exibiu, segundo os autores, sob temperatura de 250°C e pressão de 80 atm, um aumento de 10 vezes na actividade quando comparado com o catalisador de ferro convencional em condições de reacção similares. Nos anos recentes, catalisadores modificados voltados para uma maior economia de energia tem sido o foco de várias pesquisas industriais, que, além de uma melhoria considerável na actividade do catalisador, pode permitir operações a baixas temperaturas e, conseqüentemente, baixas pressões. Como exemplo, o catalisador de rutério numa sustentação de óxido do magnésio e com compostos de bário, que agem como actuadores. (Muhler, 2001)

A principal vantagem dos catalisadores à base de rutério é a sua maior resistência à contaminação pela amónia em relação aos catalisadores à base de ferro. Mas eles são inibidos pelo hidrogénio, o que não acontece com os catalisadores à base de ferro. Por este motivo, os catalisadores de rutério possuem alta actividade quando a razão H_2/N_2 utilizada é baixa, relativamente à relação estequiométrica. Deste modo, a razão H_2/N_2 e a pressão óptima para uma reacção com catalisador de rutério devem obedecer a um balanço entre a actividade e o equilíbrio termodinâmico (Forni, 2006).

Apesar do catalisador de rutério ser mais eficiente (maior actividade) do que o do ferro, actualmente ainda continua a ser utilizado o catalisador à base de ferro com promotores, dado que este no global, considerando custo e rendimentos é mais vantajoso.

Embora o custo proporcional do catalisador comparado com o custo total de uma fábrica moderna de síntese de amónia seja negligenciável, a economia do processo total é determinada consideravelmente pela performance do catalisador da amónia. (Appl, 1999)

Neste trabalho foi escolhido o catalisador de ferro com promotores, de partículas esféricas com um diâmetro de 6 mm. A porosidade das partículas tem o valor de 0,52 e uma tortuosidade igual a 4.

6. Modelação e Simulação do Reactor de Síntese de Amoníaco

A necessidade de uma expressão simples de velocidade aparece aparentemente quando se considera que o tempo computacional requerido para os cálculos do estado de equilíbrio é alto, dependendo da complexidade da expressão de velocidade. Para estudar uma corrente de reciclo que envolve a solução de equações não lineares, ou para estudos de optimização em que os parâmetros são variados e os cálculos são repetidos várias vezes, o uso de uma expressão de velocidade simples é essencial.

A literatura contém inúmeras expressões de velocidade e muitas delas podem ser usadas depois de pequenas modificações para cálculos nos conversores industriais. A gama de aplicabilidade destas expressões tem que ser sempre cuidadosamente reconhecida assim como o tipo e tamanho do catalisador.

O modelo matemático para a simulação e optimização do reactor para a síntese catalítica do amoníaco é um modelo heterogéneo, que é usado para simular um reactor industrial tendo dois leitos adiabáticos com arrefecimento entre estádios. Este modelo é usado para a investigação da reacção óptima do reactor e baseia-se nas reacções catalíticas de Dyson e Simon, 1968. Os resultados do modelo heterogéneo são comparados com os resultados num reactor industrial e os valores apresentados por Singh e Saraf (1979). Este modelo tem os seguintes pressupostos:

- O reactor opera num estado estacionário.
- A resistência à transferência de calor entre as partículas do catalisador e o gás não são significativas.
- Dispersão axial para velocidades elevadas do gás é insignificante.
- Os gradientes térmico e de concentração na direcção radial são insignificantes.
- As variações de pressão ao longo do reactor são insignificantes.

As reacções de Dyson e Simon têm servido de base para vários estudos: Edgar *et al* (2001), Abashar *et al*, 1988) sobre o desenho óptimo de um reactor para a síntese de amónia, entre outros.

6.1. Estudo de reactor de leito fixo, adiabático

Iremos simular a produção de amoníaco, num esquema simplificado consistindo num único conversor (reactor), baseada no modelo descrito pelas equações de 1 a 5, e cinética, r_1 , equação 6. No leito do catalisador a reacção levada a cabo é adiabática.

A tabela 5 mostra as condições operatórias e os parâmetros utilizados: a alimentação inicial, a temperatura, fluxo molar, pressão no interior do reactor e o volume de catalisador. (Shah, 1967)

As simulações foram realizadas através da implementação de técnicas numéricas desenvolvidas no software Matlab R2006b e no Hysys versão 2.2.

Tabela 5: Dados referentes ao caso base (Shah, 1967)

Caso base - Produção de 656,4 t NH₃/dia	
Volume reactor (m ³)	10
Comprimento reactor (m)	10
Diâmetro reactor (m)	1,1
Área do reactor (m ²)	1
Alimentação (F) (gmol/s)	5055,1
<i>Composição da alimentação</i>	
Azoto	0,2156
Hidrogénio	0,6469
Amoníaco	0,0000
Metano	0,0963
Árgon	0,0412
Temperatura da alimentação (K)	721,23
Pressão (atm)	200
Velocidade espacial (m ³ /(m ³ .h))	40738,6

<i>Leito de catalisador</i>	
Volume total de catalisador (m ³)	5,8
Área do leito catalisador (m ²)	1
Diâmetro da partícula (m)	0,006
Porosidade das partículas	0,52
Porosidade do leito	0,42
Tortuosidade	4
<i>Dados de operação</i>	
Inertes	13,75%
Razão CH ₄ /Ar	2,4
Gama de temperaturas (°C)	350 a 520
Gama de pressões (atm)	180 a 400
Delta P (atm)	15,27 *

* Calculado com base na equação de Ergun

6.1.1. Estudo da cinética

Neste trabalho o hidrogénio é considerado como componente limitante nos cálculos.

Numa primeira fase, o estudo da cinética da reacção foi realizada com a programação das equações de balanço de massa e de energia no MatLab.

Da integração da expressão (3) para os dados da tabela 5, $T=721,23$ K, $F_1 = 3270$ mol/s, $D = 1,1287$ m, $A = 1$ m², $P = 200$ atm, $\Delta z = 5,00$ m e os limites de integração de x_1 zero e 0,168933, fecha-se o balanço de massa. Assumimos então, que as unidades da velocidade de reacção utilizadas (gmol/cm³.s) na programação estão correctas.

A figura 13 representa o inverso da velocidade de reacção em função do grau de conversão para o caso base.

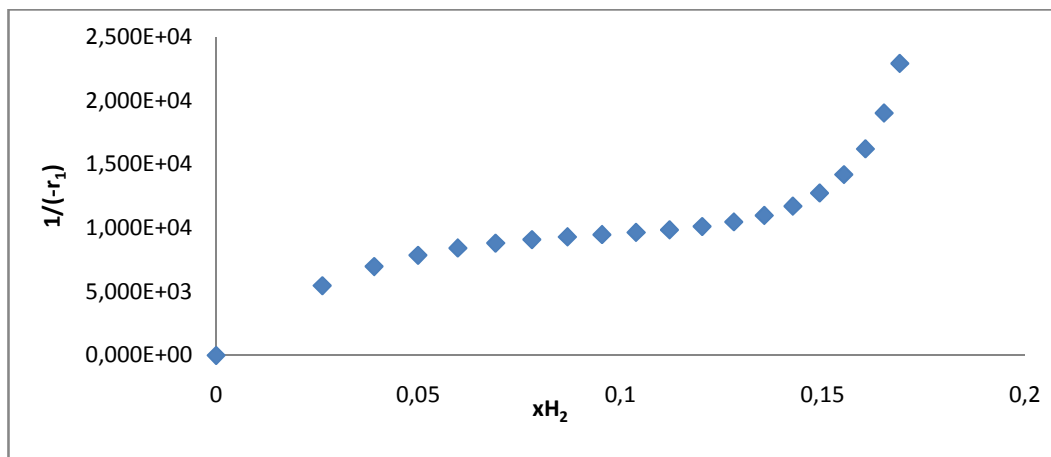


Figura 13 - Representação gráfica de $1/(-r_1)$ em função do grau de conversão

A área da figura indica o valor de V/F_0 , neste caso o volume total de reactor (V) por unidade de caudal molar de alimentação (F_0) determina a conversão final a atingir.

6.1.2. Perfis obtidos

A figura seguinte mostra os perfis de temperatura e conversão de hidrogénio para o caso base obtidos na simulação de um leito fixo e dos resultados obtidos por Shah.

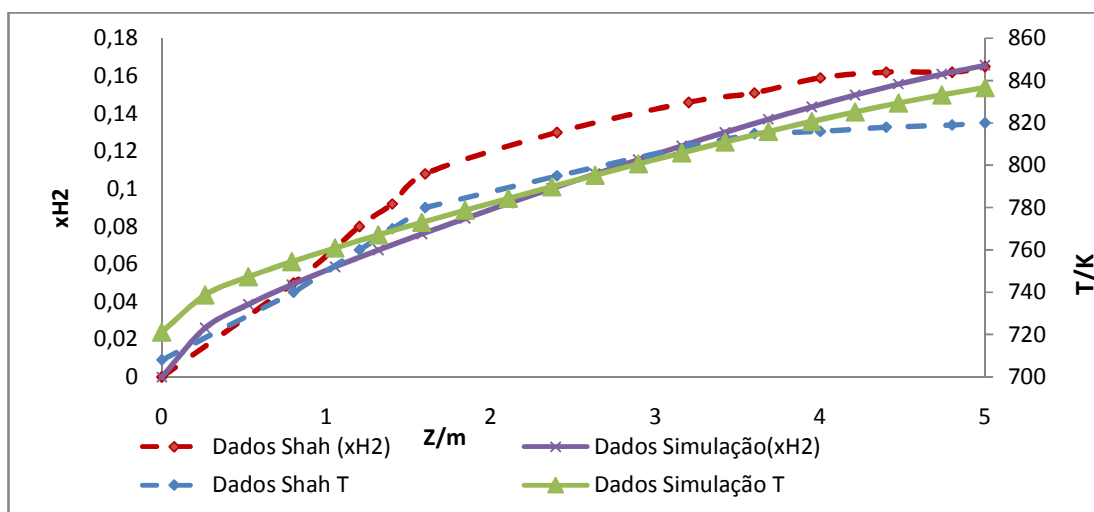


Figura 14 – Perfil da conversão de hidrogénio e da temperatura ao longo do reactor

A figura 15 apresenta a composição ao longo do leito do hidrogénio e do amoníaco.

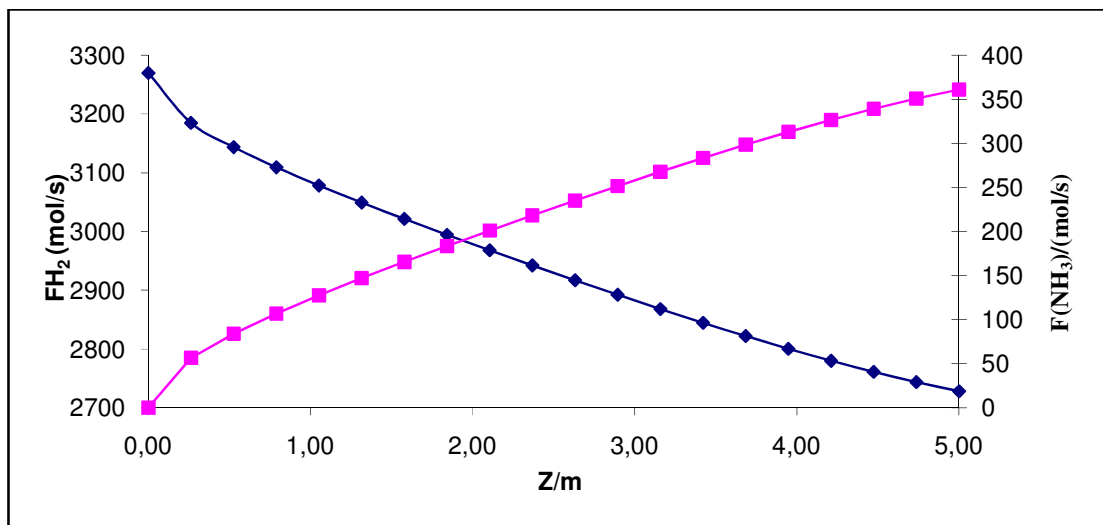


Figura 15: Produção de amoníaco e consumo de hidrogénio ao longo do reactor.

Por comparação dos valores encontrados na simulação de um leito fixo com os dados experimentais, do caso base, verifica-se que o perfil de temperaturas e o grau de conversão são semelhantes ($x_1=16,6\%$ e $T=836,78K$) aos obtidos por Shah, 1967, embora no trabalho de Shah, este tenha utilizado dois leitos. Este facto acarreta diferenças.

6.1.3. Consolidação de resultados

Para efeitos do estudo do modelo de reactor para a produção de amoníaco houve a necessidade de optarmos por um simulador com uma maior flexibilidade, o Hysys, de modo a se poder utilizar o permutador de calor e múltiplos leitos.

No Hysys foi feita a programação da cinética da reacção de síntese do amoníaco definida no caso base, previamente estudado no Matlab, de modo a que o modelo cinético seja o mesmo. Uma vez que a entalpia da reacção no Hysys é calculada apenas em função dos dados termodinâmicos foi necessário proceder ao estudo da entalpia da reacção, de modo a confirmar os resultados. Este estudo encontra-se no ponto 6.1.4.

As figuras 16 e 17 mostram os perfis de temperatura e de fluxo molar de amoníaco nos dois simuladores para as mesmas condições da alimentação e sem pré-aquecimento desta.

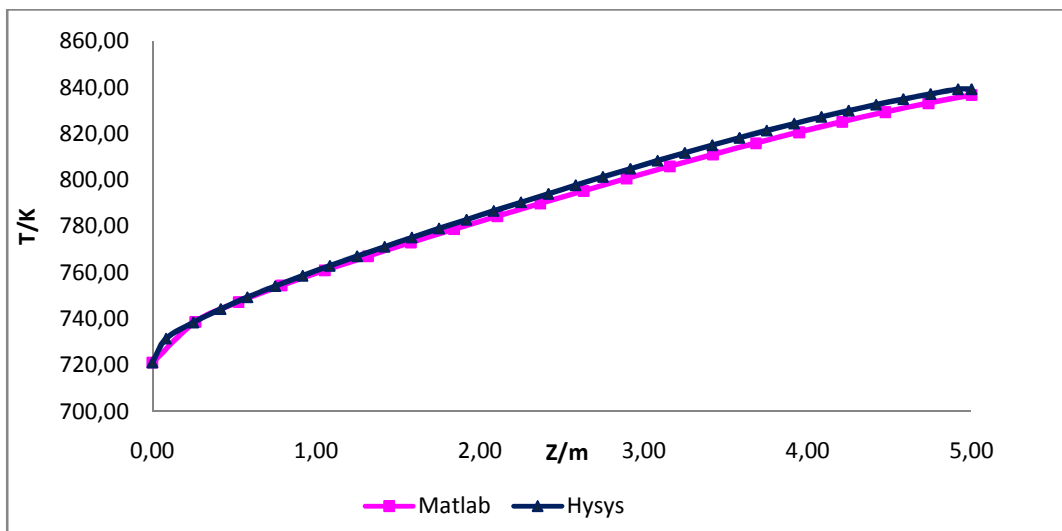


Figura 16: Perfis de temperatura num leito do reactor

Estes gráficos atestam a justeza das equações adoptadas, dado que os resultados obtidos são semelhantes.

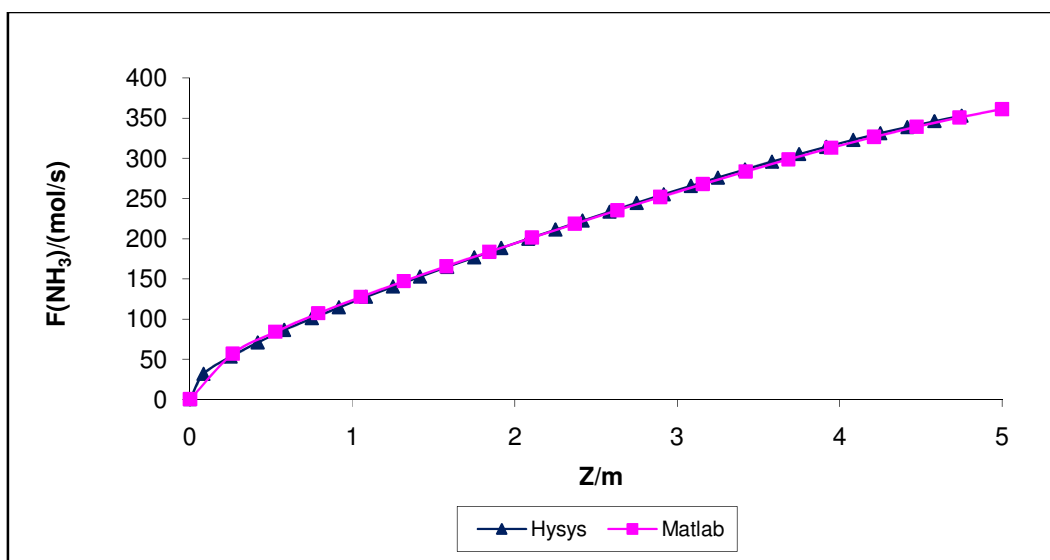


Figura 17: Perfis da produção de amoníaco num leito do reactor.

6.1.4. Estudo do efeito da entalpia, ΔH

Para o estudo do efeito da entalpia foi necessário recorrer às equações já programadas no Matlab para o cálculo da entalpia da reacção e aos dados da reacção termodinâmica da produção de amoníaco, uma vez que no trabalho de Shah, 1967 a expressão da entalpia depende da temperatura (em K) e da pressão do sistema (em atm):

$$\begin{aligned} (\Delta H_R^p)_3 = & -9184,0 - 7,2949.T + 0,34996.10^{-2}.T^2 + 0,03356.10^{-5}.T^3 - \\ & 0,11625.10^{-9}.T^4 - (6329,3 - 3,1619.p) + (14,3595 + 4,4552.10^{-3}.p).T - \\ & (8,3395.10^{-3} + 1,928.10^{-6}.p).T^2 - 51,21 + 0,14215.p \end{aligned} \quad (10)$$

Para tal, utilizando os valores da tabela 9 (Appl, 1999) escreveu-se a expressão termodinâmica da entalpia de reacção:

$$\Delta H = -9561,418 - 6,2626.T + 0,0025247.T^2 \quad (11)$$

Não foi possível substituir o valor do calor de reacção, ΔH , no Hysys uma vez que este é calculado internamente. O modelo cinético, equação 6, é o mesmo bem como a resistência à transferência de massa.

A figura 18 mostra a entalpia da reacção para as expressões 10 e 11 e para o Hysys em função da temperatura.

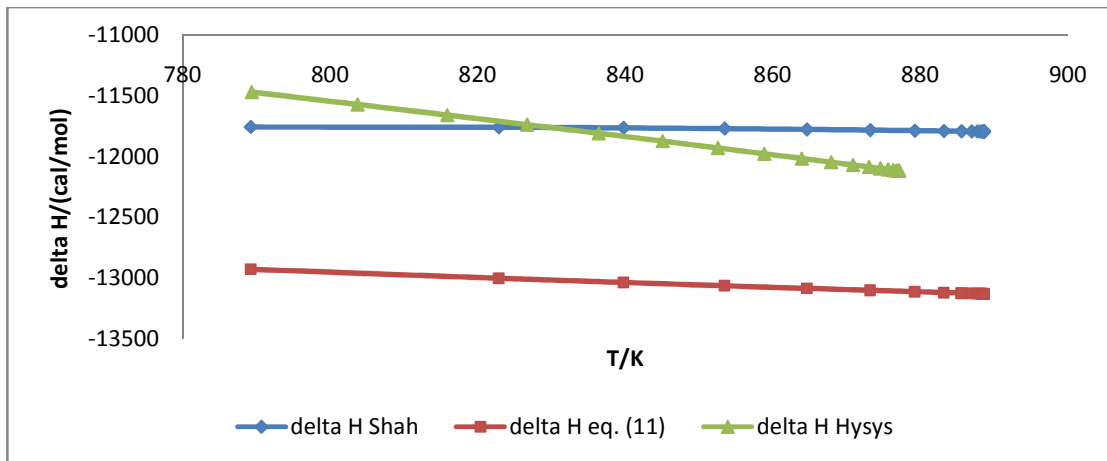


Figura 18: Entalpia da reacção, calculada pelas eq. 10, 11 e pelo Hysys, em função da temperatura.

Verifica-se que a entalpia varia significativamente com a pressão nesta reacção.

Utilizando um método de tentativa e erro realizaram-se várias simulações no Matlab para valores de entalpia entre -11000 e -13000 cal/gmol NH_3 , tendo-se concluído que o valor $\Delta H = \text{constante} = -12000$ é o que melhor reproduz os resultados do Hysys, no Matlab. Utilizando entalpias variáveis obtemos valores mais elevados de temperatura. Para compatibilizar o modelo no simulador comercial (Hysys) e o Matlab iremos usar o valor de $\Delta H = -12000$ cal/gmol de NH_3 .

6.1.5. Estudo do efeito das variáveis do processo no caso base, leito fixo sem pré-aquecimento

Tendo em conta as variáveis do processo que afectam a produção de amoníaco, nomeadamente, temperatura da alimentação, pressão do sistema, composição da alimentação, caudal total da alimentação, resistência à transferência de massa e a dimensão das partículas do catalisador, foi feito o estudo da alteração destas variáveis no processo.

a) Temperatura da alimentação:

Alterou-se o valor da temperatura da alimentação (623,15 a 800,15 K) mantendo todas as outras variáveis do processo, tabela 5, as figuras 19 e 20 mostram os perfis de temperatura e conversão de hidrogénio.

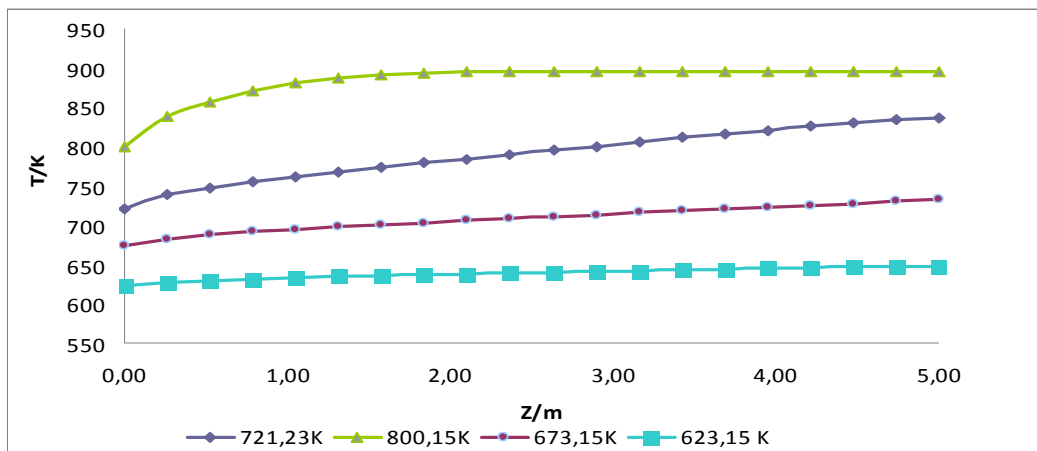


Figura 19 – Perfis de temperatura ao longo do reactor.

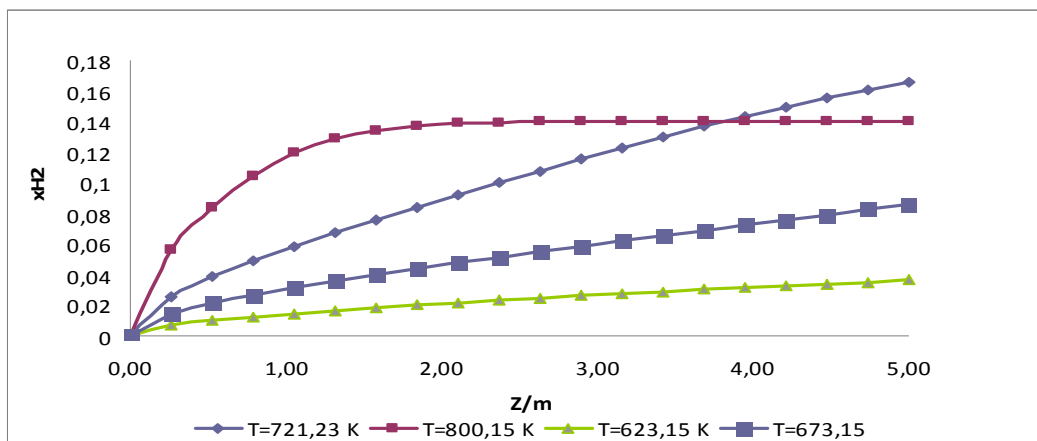


Figura 20 – Perfis de conversão para a gama de temperaturas de 600,15 a 800,15 K.

Verifica-se que para temperaturas mais baixas o grau de conversão de hidrogénio é menor. Para temperaturas mais elevadas (800,15K) o grau de conversão aumenta inicialmente e depois mantém-se constante, atingindo o equilíbrio químico.

Foi feito o estudo para outros valores de temperatura, verificando-se que à temperatura de 730,15 K se atinge a máxima conversão, mantendo todos os outros parâmetros constantes. A temperaturas superiores, o grau de conversão diminui, pois é favorecida a reacção de decomposição do amoníaco.

b) Pressão:

Fez-se variar a pressão total do sistema numa gama de 180 atm a 400 atm, mantendo os outros parâmetros. A figura 21 mostra o fluxo de amoníaco produzido nessa gama de pressões.

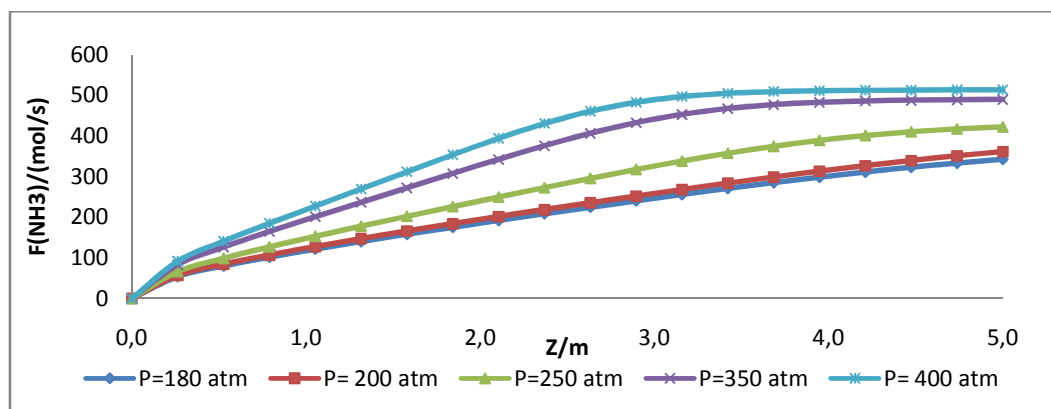


Figura 21 – Perfis do fluxo molar de amoníaco produzido.

Para pressões mais elevadas, a quantidade de amoníaco produzido é maior, bem como o grau de conversão de hidrogénio, mas a pressões superiores a 250 atm a segurança é posta em causa, daí se operar a pressões entre 180 e 250 atm. Estes resultados estão de acordo com o previsto pois a formação de amoníaco é favorecida com o aumento de pressão.

c) Composição da alimentação:

Neste ponto alterou-se apenas a quantidade de hidrogénio e azoto, mantendo constante o caudal total da alimentação e a proporção de inertes. Simulou-se também a presença ou não de amoníaco na alimentação. A tabela seguinte traduz os resultados obtidos.

Tabela 6 – Caudal molar de NH_3 produzido para proporções H_2/N_2 diferentes

Razão H_2/N_2	F (NH_3) na alimentação/mol/s	F (NH_3) produzido/mol/s
2,3	0	374,89
3,0	0	361,14
4,3	0	322,76
3,0	5	357,25

A figura 22 mostra os perfis do fluxo molar de amoníaco produzido para as razões estequiométricas definidas na tabela 6.

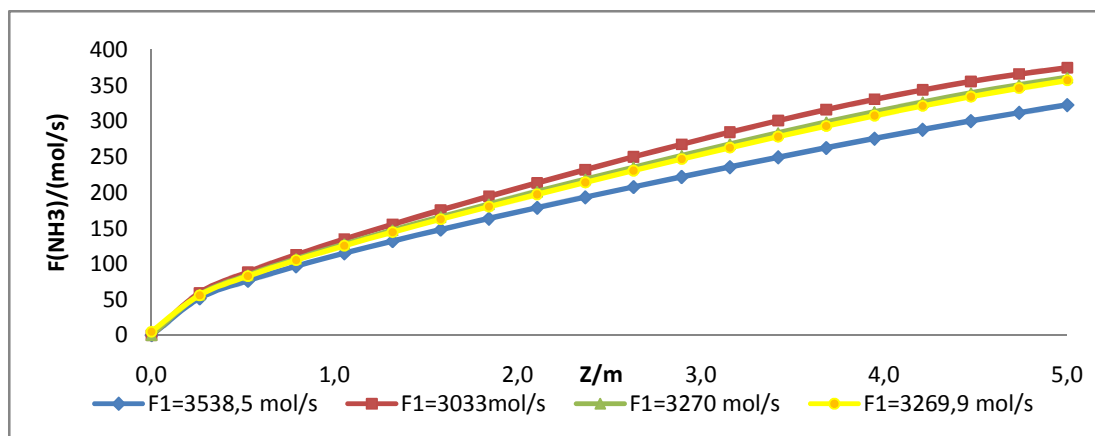


Figura 22 – Perfis do fluxo de amoníaco produzido com composições diferentes.

Da análise da figura e da tabela 6 verifica-se que para a mesma composição de inertes, a quantidade de amoníaco produzido é maior para a razão estequiométrica de 2,3. Quando na alimentação existe NH_3 a conversão é ligeiramente menor do que se não existisse (diminui de 16,6 para 16,2%), havendo assim menor produção de amoníaco.

d) Inertes:

Na produção de amoníaco, a alimentação contém sempre inertes (metano e árgon), provenientes das etapas de produção dos reagentes, nomeadamente, o hidrogénio e o azoto.

Neste estudo manteve-se o caudal da alimentação e alterou-se a quantidade de inertes, a figura seguinte mostra a quantidade de amoníaco produzido para vários valores de inertes.

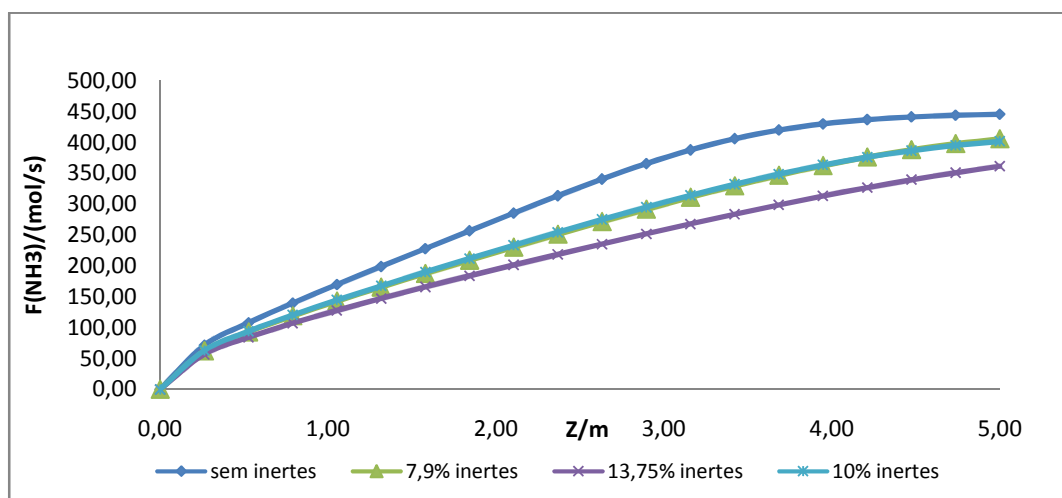


Figura 23: Perfis do fluxo de amoníaco produzido para a mesma alimentação com percentagem de inertes diferentes.

Paralelamente fez-se uma simulação para diferentes quantidades de inertes mas com amoníaco na alimentação. A figura 24 mostra esses perfis.

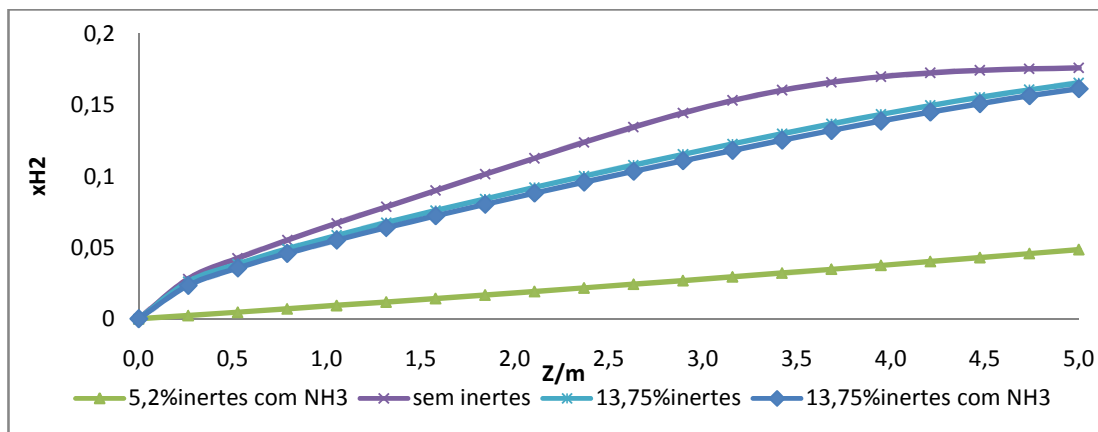


Figura 24: Perfil da conversão de hidrogênio para a mesma alimentação mas com percentagem de inertes diferentes.

A percentagem de inertes altera a conversão, sendo esta maior na ausência de inertes (17,64%). Para a mesma percentagem de inertes verifica-se que a conversão na ausência de amoníaco na alimentação é ligeiramente superior (curvas com 13,75% de inertes), produz-se cerca de 1,1% mais de amoníaco. O grau de conversão é bastante baixo (4,8%) quando a percentagem de inertes é de 5,2 % e o fluxo molar na alimentação de NH_3 é de 262,9 mol/s. Estes resultados são de esperar, pois a quantidade de gases que deste modo circulam no sistema é bastante maior, o que implica um maior consumo de energia para a bombagem de gases e refrigeração.

e) Caudal total da alimentação:

Neste estudo apenas se alterou o caudal total da alimentação. A figura 25 mostra o perfil da conversão de hidrogênio.

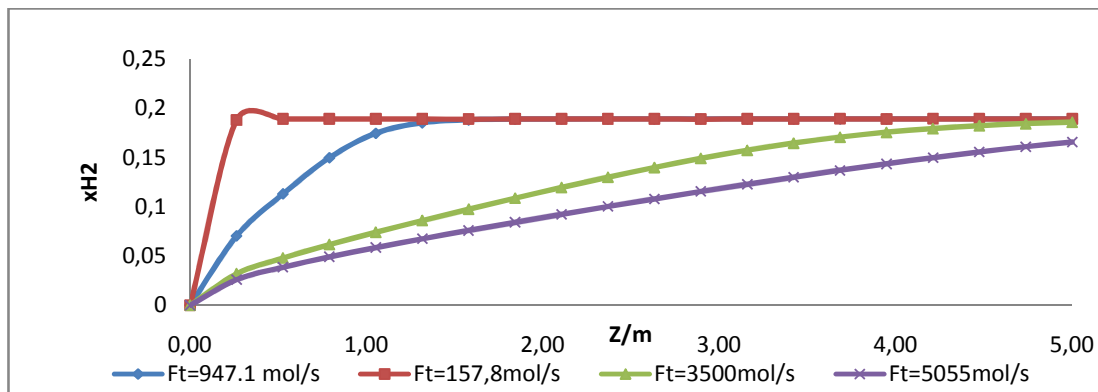


Figura 25 – Perfis da conversão de hidrogênio com caudais de alimentação diferentes.

Para menores caudais da alimentação verifica-se no início da reacção um aumento muito acentuado da conversão, atingindo-se o equilíbrio, de seguida. Para caudais superiores o grau de conversão aumenta ao longo do leito. A figura 26 mostra os perfis do fluxo molar de amoníaco produzido para diferentes caudais totais.

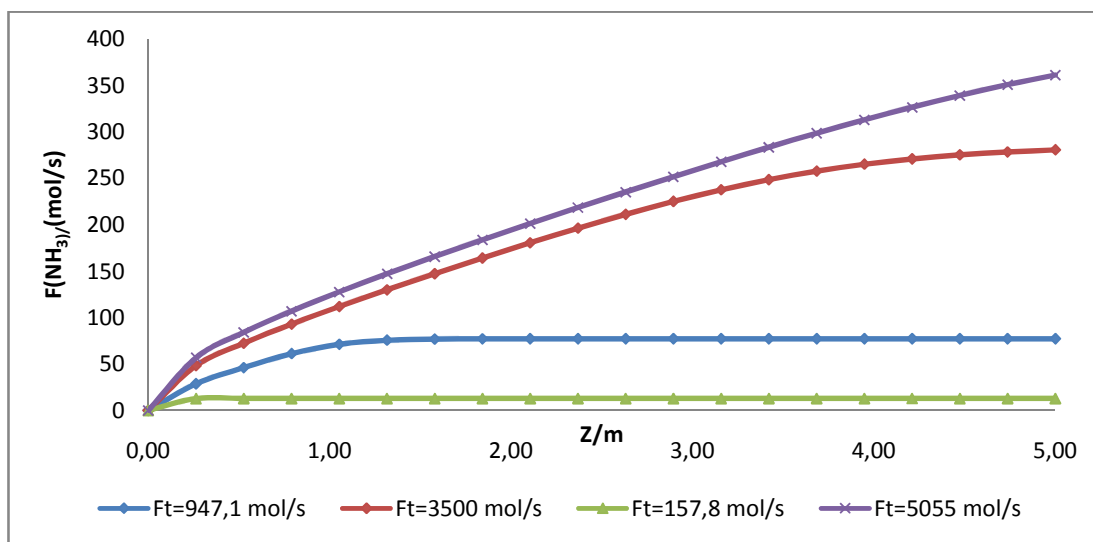


Figura 26: Perfis da produção de amoníaco com caudais de alimentação diferentes.

Alterou-se o caudal total da alimentação mas não a sua composição, verificando-se que quanto maior o caudal menor é o grau de conversão de hidrogénio, mas maior é a quantidade de amoníaco produzida, considerando-se que não há resistência à transferência de massa.

f) Resistência à transferência de massa

O factor de eficiência define-se como sendo o quociente entre a velocidade de reacção numa pastilha e a velocidade de reacção a que ocorreria a reacção se a concentração e a temperatura no interior da pastilha fossem iguais aos valores respectivos no exterior da pastilha, ou seja, é o quociente da velocidade de reacção (observada) pela velocidade de reacção nas condições de superfície. (Coulson, 1982)

$$r_{real} = \eta r_{obs} \quad (12)$$

O factor de eficiência é uma medida do efeito das limitações difusionais na velocidade de reacção. Para uma resistência difusional desprezável, o factor de eficácia pode ser igual a 1,0.

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(\phi)} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (13),$$

ϕ representa o módulo de Thiele (número adimensional), cuja expressão para partículas esféricas de raio R é a seguinte: (Levenspiel, 1999)

$$\phi = \frac{R}{3} \cdot \sqrt{\frac{k'}{D_e \cdot x_{eq}}} \quad (14)$$

x_{eq} - conversão de hidrogénio no equilíbrio

k' - constante de velocidade de reacção química

D_e - difusividade efectiva

Neste trabalho optamos por uma correlação baseada no artigo de Dyson e Simon, 1968. A expressão para o cálculo do factor de eficácia para vários valores de pressão e temperatura é a seguinte:

$$\eta = b_0 + b_1 T + b_2 y + b_3 T^2 + b_4 y^2 + b_5 T^3 + b_6 y^3 \quad (15)$$

em que y se refere à conversão de nitrogénio medida numa mistura de referência ($y = 0$) com 12,7% inertes e a razão $H_2:N_2$ de 3:1 (Dyson and Simon, 1968). Uma vez que o nosso composto base é o hidrogénio foi feita a transformação, de acordo com a estequiometria. A temperatura, T , está em Kelvin, e as constantes da equação anterior são dadas para vários valores de temperatura, na tabela seguinte.

Tabela 7: Constantes para a equação do factor de eficácia

Pressão/atm	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6
150	-17,539096	0,07697849	6,900549	-1,082790e-4	-26,42469	4,927648e-8	38,93727
225	-8,2125534	0,03774149	6,190112	-5,354571e-5	-20,86963	2,379142e-8	27,88403
300	-4,6757259	0,02354872	4,687353	-3,463308e-5	-11,28032	1,540881e-8	10,46627

Uma vez que as constantes não estão definidas especificamente para o caso base, $P=200$ atm, foi necessário proceder ao seu cálculo por interpolação, e as expressões estão na tabela 8. Este trabalho foi feito em Excel e irá em anexo a este trabalho.

Tabela 8 – Expressões das constantes b correspondentes à pressão de 200 atm.

$$b_0 = -246088,824327.P^{-1,904952} \quad (16)$$

$$b_1 = 406,940773.P^{-1,12029} \quad (17)$$

$$b_2 = -0,000070429.P^2 + 0,016938.P + 5,9445 \quad (18)$$

$$b_3 = -0,418.P^{-1,65} \quad (19)$$

$$b_4 = 0,0003586.P^2 - 0,060408.P - 25,432 \quad (20)$$

$$b_5 = 0,00022567.P^{-1,6849} \quad (21)$$

$$b_6 = -0,00056574.P^2 + 0,064774.P + 41,95 \quad (22)$$

A figura 27 apresenta os perfis de temperatura ao longo do reactor com e sem resistência de massa.

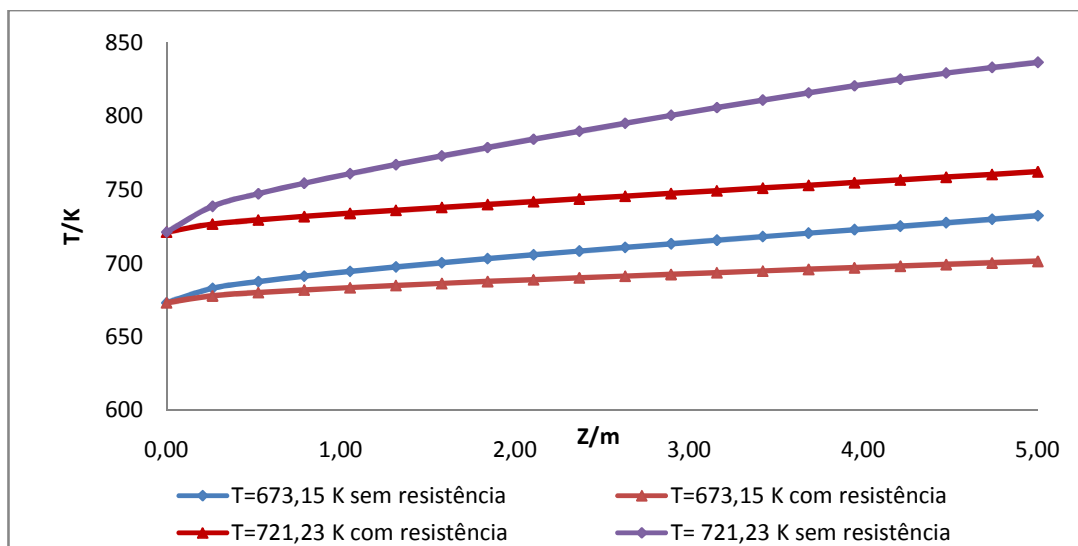


Figura 27 – Perfis de temperatura (673,15K e 721,23K) com e sem resistência à transferência de massa.

Verifica-se um aumento mais acentuado da temperatura ao longo do reactor no leito em que se considera não haver resistência à transferência de massa, pois a velocidade real de reacção é maior, daí a quantidade de amoníaco produzida aumentar, bem como o grau de conversão de hidrogénio.

A figura 28 traduz o modo como a pressão influencia o factor de eficácia.

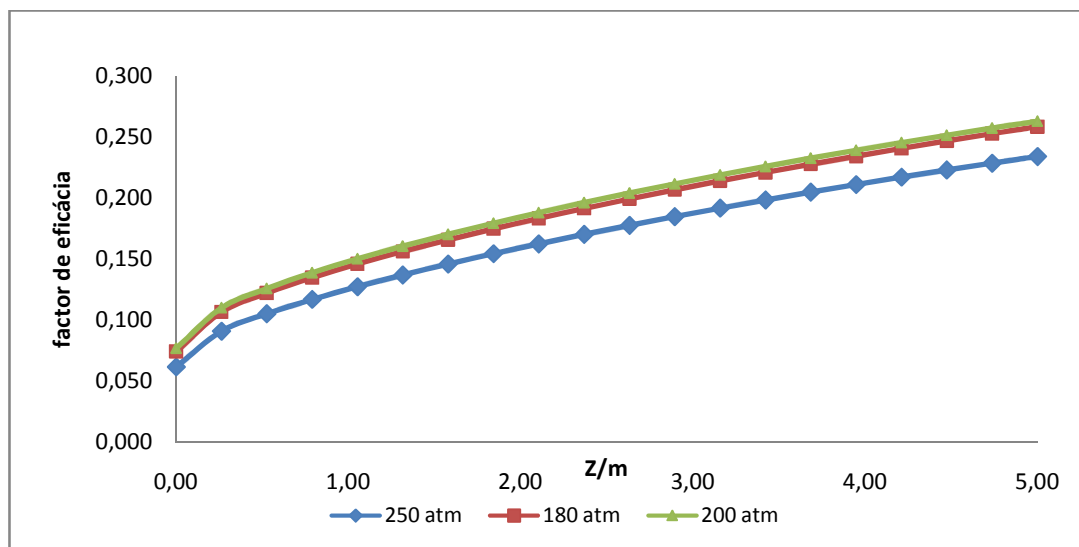


Figura 28 – Perfis do factor de eficácia num só leito a pressões diferentes à temperatura de 721,23 K.

Da análise deste gráfico verificamos que o valor do factor de eficácia para a temperatura de 721,23 K está na gama de 0,062 para a entrada do leito e 0,263 para a saída.

O efeito da resistência difusional é elevado no valor da velocidade de reacção para pequenos valores do factor de eficácia. Esta variação de valores do factor de eficácia demonstra a importância do seu cálculo. O efeito da pressão no factor de eficácia é tal que para pressões elevadas o factor de eficácia é baixo, ($\eta = 0,093$ para $P = 350$ atm).

O factor de eficácia calculado pela correlação de Dyson e Simon depende não só da temperatura e da pressão do sistema, mas também do grau de conversão.

6.2 Simulação do Reactor de Leito Fixo com pré-aquecimento

Conforme referido anteriormente foi necessário a escolha de um simulador mais flexível para se fazer o estudo do reactor para a produção de amoníaco com múltiplos leitos e um permutador. Iremos simular no Hysys a produção de amoníaco, num esquema simplificado consistindo num único conversor (reactor) em que a alimentação é pré-aquecida pelo efluente num permutador de calor. O reactor opera de modo adiabático.

A figura 29 representa o PDF produzido com o Hysys para as três situações: a) um leito sem pré-aquecimento; b) um leito com pré-aquecimento e c) dois leitos com pré-aquecimento.

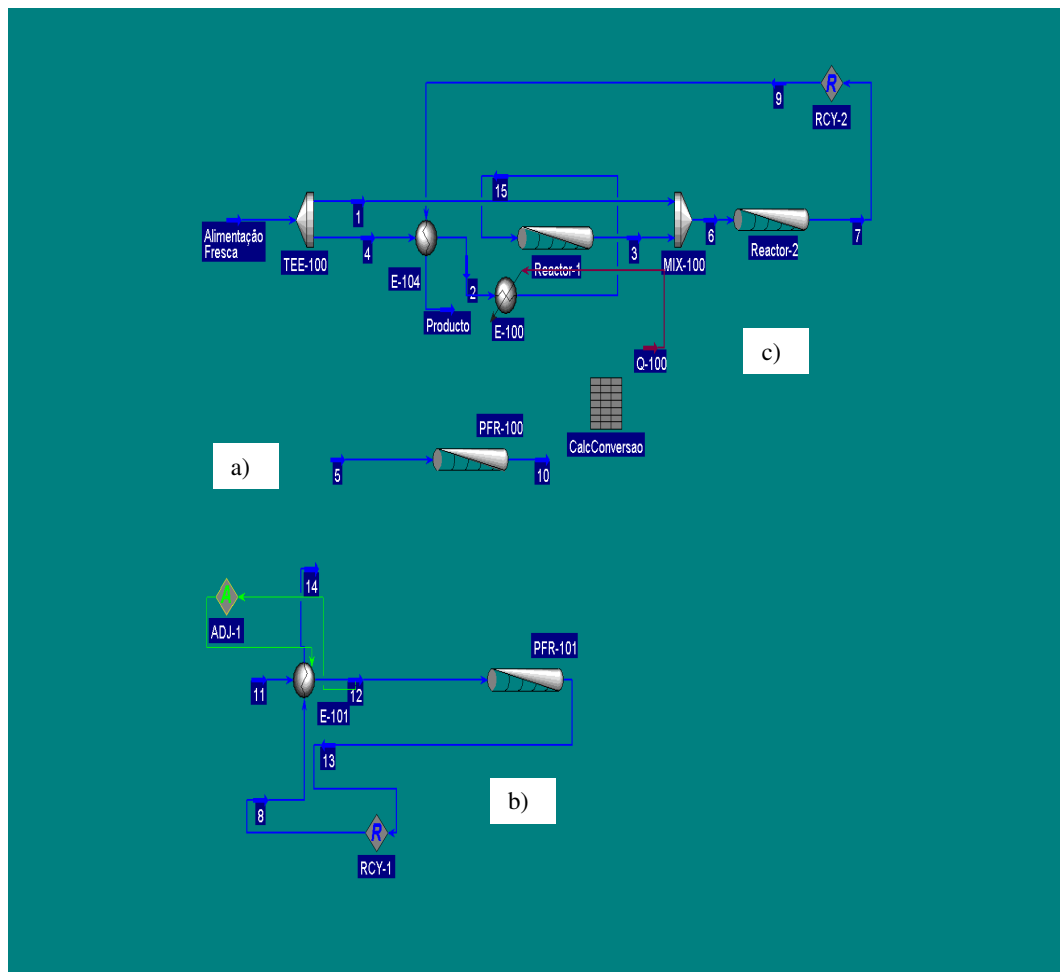


Figura 29: PDF produzido com o Hysys, a) leito sem pré-aquecimento, b) leito com pré-aquecimento, c) dois leitos com pré-aquecimento.

As simulações foram realizadas utilizando os parâmetros e as condições operatórias definidas na tabela 5.

A figura 30 mostra o esquema representativo da situação b).

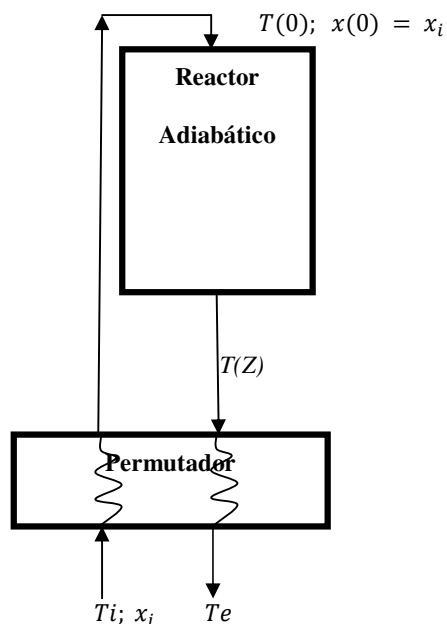


Figura 30 – Esquema representativo de um reator com leito adiabático simples com pré-aquecimento dos reagentes.

A figura seguinte mostra os perfis de temperatura e quantidade de amoníaco produzido, obtidos num leito fixo, com pré-aquecimento.

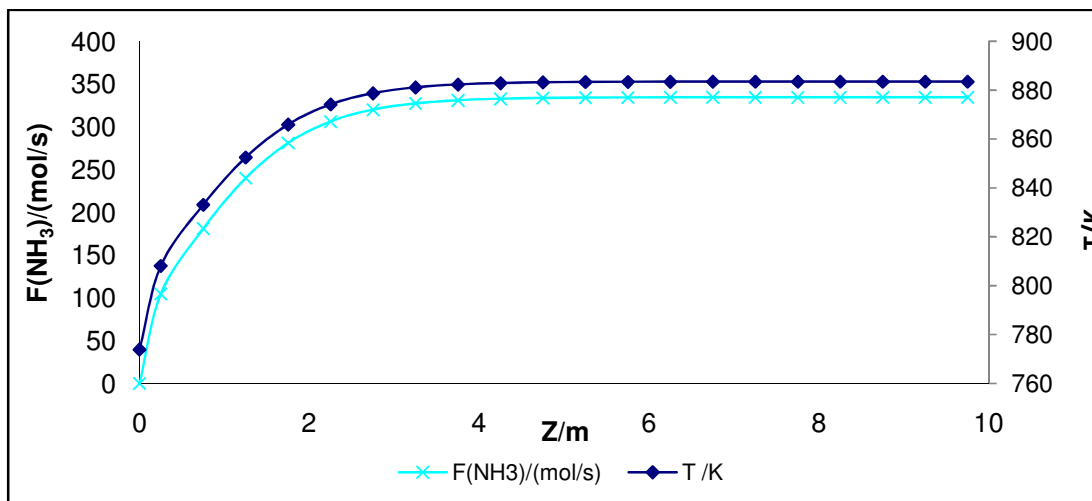


Figura 31: Perfis de temperatura e quantidade de amoníaco produzido, obtidos num leito fixo com pré-aquecimento.

Da análise da figura pode-se concluir que se atingiu o equilíbrio químico, a composição do amoníaco mantém-se aproximadamente constante a partir de um determinado instante. Assim, verifica-se que em parte do reactor não existe quase conversão de hidrogénio, daí ser necessário fazer uma avaliação das diferentes configurações normalmente utilizadas na produção industrial de amoníaco.

6.3 Simulação de dois reactores em serie com pré-aquecimento

Esta configuração pretende otimizar a produção de amoníaco, utilizando dois reactores, com pré-aquecimento e arrefecimento intermédio devido à entrada de alimentação fresca, conforme esquema que se segue, em que δ é a fracção da alimentação, situação c).

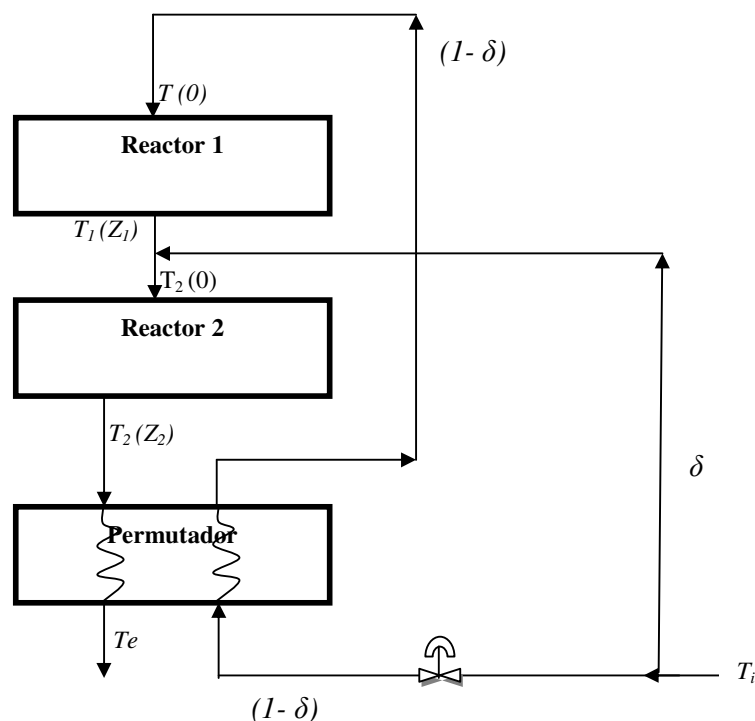


Figura 32 – Esquema representativo de um reactor com dois leitos adiabático com pré-aquecimento de uma fracção dos reagentes.

Com esta simulação iremos reproduzir a situação 1a de Shah, 1967, em que cada leito tem um volume de 5m^3 . A figura 33 mostra o perfil de temperatura nos dois leitos.

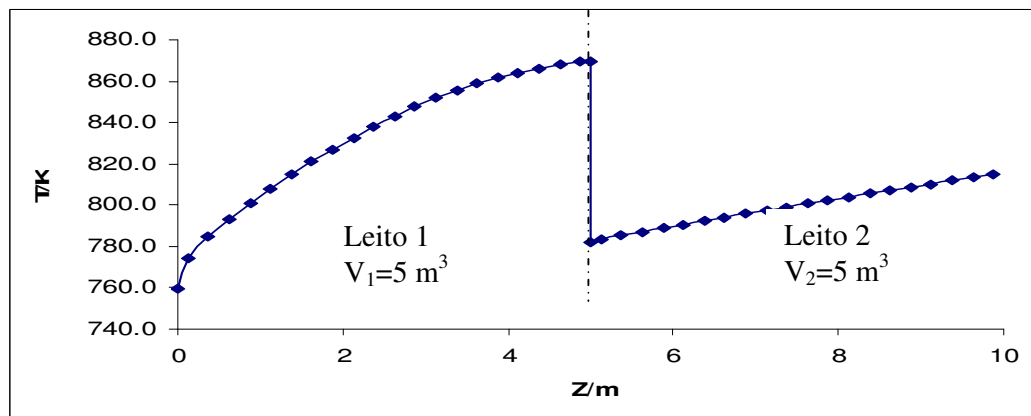


Figura 33: Perfil de temperatura no reactor de síntese de amónia de dois leitos iguais (Fracção da alimentação pré-aquecida de 0.8).

No primeiro leito, à entrada do reactor, prevalece uma temperatura elevada, o que faz com que a velocidade de reacção seja maior e que o grau de conversão também aumente. Ao longo do reactor, segundo leito, a temperatura diminui e o grau de conversão também.

6.3.1. Estudo do comportamento do reactor variando o volume do leito

Com o objectivo de otimizar a produção de amoníaco foram feitas várias simulações alterando a configuração do reactor de dois leitos mantendo constante a fracção da alimentação pré-aquecida, 0,85, pois foi com este valor, que se obteve maior conversão de hidrogénio. A figura 34 apresenta os perfis de produção de amoníaco para as diferentes configurações.

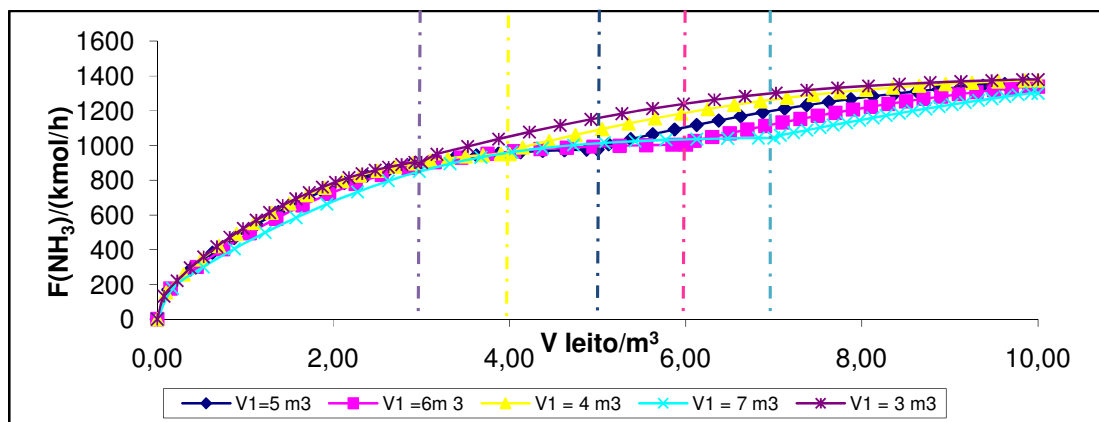


Figura 34: Perfis do fluxo de amoníaco formado ao longo dos dois leitos de catalisador.

Inicialmente foi considerada uma fracção pré-aquecida igual a 80% e verificou-se que quando o 1º leito tem maior volume que o segundo, havia convergência, mas a corrente da alimentação não aquecia, o que significava que o permutador não funcionava, apenas havia variação de 0,1°C.

Na resolução do modelo foram detectados múltiplos estados estacionários, nós detectamos dois, o ponto 1 e 3, da figura 42, dos quais apenas um, satisfaz o requisito de velocidade de produção. Este ponto é sensível parametricamente, ou seja, pequenas variações nas condições de entrada, que na maioria são inevitáveis, produzem grandes variações nas variáveis de saída. Um pequeno aumento do declive da linha de remoção de calor ou uma pequena diminuição na posição de intersecção desta linha com o eixo da temperatura provocará uma grande variação no comportamento do reactor, conduzindo o sistema a um estado estacionário único próximo do estado estacionário 1, que apresenta uma velocidade de reacção muito baixa, logo deve ser evitado.

Considerando o nosso reactor tubular acoplado ao permutador de calor para a síntese do amoníaco verificou-se que a temperatura aumentava ao longo do reactor. O perfil de temperaturas é determinado pelo facto de que no volume de reactor onde a reacção é levada a cabo, a geração de calor é proporcional ao quadrado do seu diâmetro enquanto que a área de transferência de calor é proporcional à primeira potência deste. Este facto explica porque é que os reactores de maior diâmetro apresentam uma instabilidade mais pronunciada do que os de menor diâmetro.

A tabela 9 apresenta os resultados obtidos para configurações diferentes quando a fracção pré-aquecida é de 0,85.

Tabela 9 – Resultados obtidos na situação c) com leitos diferentes.

Volume do 1º leito /m ³	F (NH ₃) produzido/(mol/s)
3	383,07
4	381,55
5	378,31
6	371,98
7	361,41

Fez-se a simulação com dois leitos iguais, um maior seguido de um menor e vice-versa.

Da análise da figura 34 e da tabela 9 verifica-se que a produção de amoníaco é favorecida com a utilização de um reactor menor no início da conversão. Produz-se mais 4,76 moles de amoníaco em cada segundo, o que corresponde a um aumento de 1,26%, quando a massa de catalisador é menor do que se os leitos forem iguais, com a mesma massa de catalisador.

6.3.1. Estudo do comportamento do reactor por alteração da fracção pré-aquecida.

Mantendo-se a configuração inicial e as mesmas condições operatórias fez-se variar a fracção pré-aquecida da alimentação. A figura 35 mostra os perfis de produção de amoníaco variando a fracção da alimentação pré-aquecida e considerando os leitos iguais.

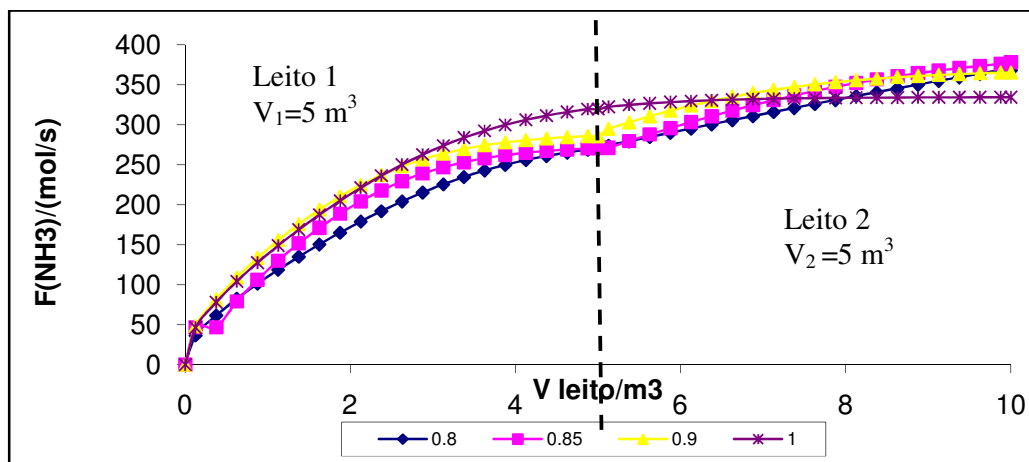


Figura 35: Perfis do fluxo de amoníaco produzido em função do volume dos leitos para diferentes fracções pré-aquecidas.

Da análise da figura verifica-se que a quantidade total de amoníaco produzido é maior para uma fracção pré-aquecida de 0,85 e menor se toda a alimentação for pré-aquecida, mas neste caso existe uma maior conversão no primeiro leito.

Produz-se cerca de 13,2% mais de amoníaco relativamente ao não fraccionamento da alimentação pré-aquecida, o melhor rendimento corresponde à situação em que é aquecida 85 % do caudal da alimentação (1361,9 kmol/h).

A figura 36 mostra o fluxo de amoníaco produzido considerando várias configurações para fracções pré-aquecidas de 0,85 e 0,9, à saída do primeiro leito.

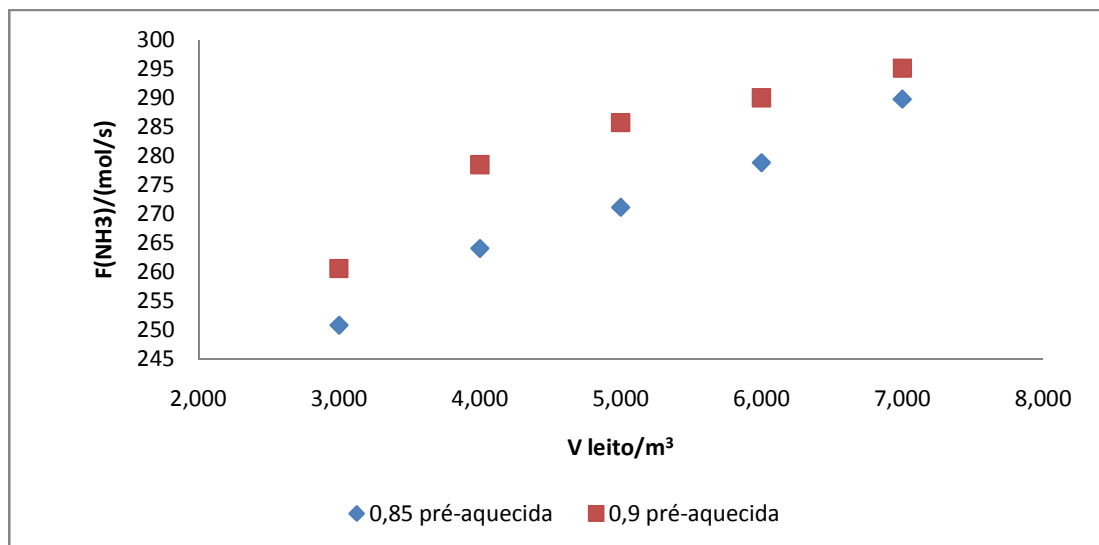


Figura 36: Caudal de amoníaco produzido à saída do primeiro reactor de síntese.

A partir deste gráfico pode-se verificar que a quantidade de amoníaco produzida é maior para uma fracção pré-aquecida de 0,9, independentemente da dimensão do primeiro leito.

A figura 37 mostra a conversão de hidrogénio e a temperatura à saída do segundo leito em função da fracção pré-aquecida. Nesta estão representados os meus resultados experimentais e os obtidos por Shah.

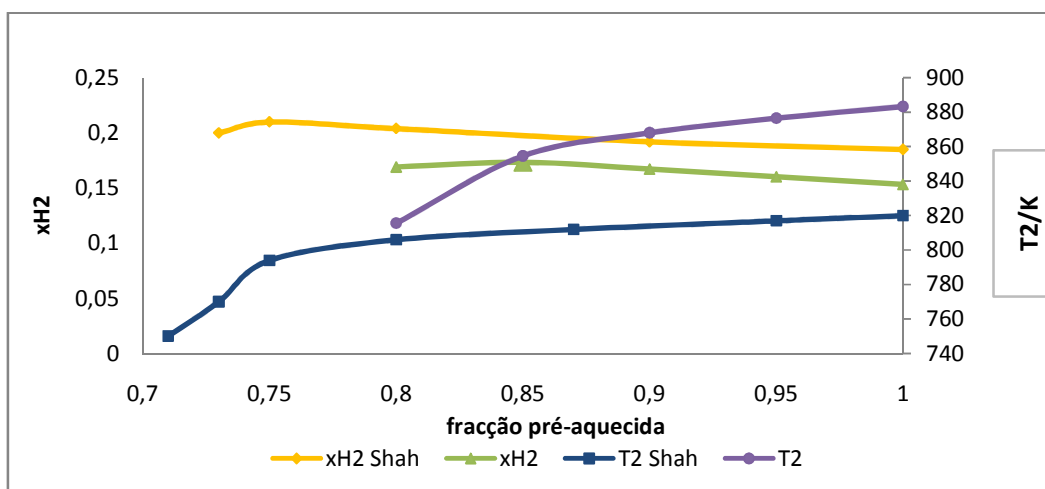


Figura 37: Efeito da variação da fracção pré-aquecida na performance do reactor.

Da análise da figura pode-se concluir que existe um máximo de conversão para a fracção pré-aquecida de 0,75 (Shah) e de 0,85, no meu estudo.

Ao diminuir-se a fracção pré-aquecida de 1 para 0,8 verifica-se uma diminuição na diferença entre os valores da temperatura de saída do segundo reactor. Para fracções pré-aquecidas inferiores a 0,8, utilizando apenas o permutador de calor, não há solução.

Posteriormente, foi introduzido um pré-aquecedor para se conseguir estudar o efeito de menores fracções da alimentação pré-aquecidas.

6.3.3. Estudo da produção de amoníaco considerando a perda de carga no leito:

Nas simulações efectuadas considerou-se que não existia queda de pressão ao longo do reactor, apesar de sabermos que esta existe sempre. Então, fez-se o cálculo da queda de pressão para um único leito e para dois leitos aplicando a equação de Ergun e posteriormente comparou-se o valor obtido com o calculado pelo simulador. Este cálculo segue em anexo. A figura 38 mostra a produção de amoníaco considerando a existência ou não da perda de carga no leito.

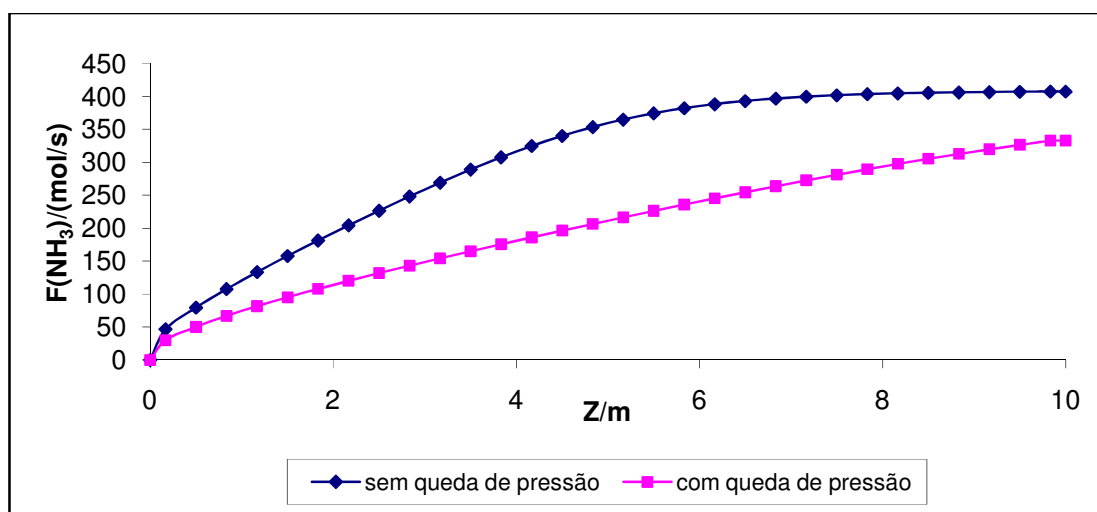


Figura 38: Comparação do fluxo de amoníaco produzido num leito fixo de 10m³ sem pré-aquecimento, ao longo do reactor.

A tabela 10 apresenta os valores calculados da perda de carga para dimensões de partículas de catalisador de 1 mm e 6 mm.

Tabela 10 – Perda de carga nos leitos e fluxo de amoníaco produzido

D_p	Configuração		$\Delta P/\text{atm}$	$F(\text{NH}_3)/\text{mol/s}$
6 mm	1 leito com pré-aquecimento		15,27	330,22
	Com pré-aquecimento	1° leito	4,10	323,53
		2° leito	7,34	
1 mm	1 leito com pré-aquecimento		93,50	328,49
	Com pré-aquecimento	1° leito	27,73	268,93
		2° leito	61,12	

Verificou-se, como era de esperar, que a quantidade de amoníaco produzida nas mesmas condições é menor, diminuindo cerca de 14,5%, considerando partículas de diâmetro 6 mm. Esta diminuição é mais significativa se as partículas do catalisador forem de diâmetro 1 mm (28,9%).

7. Percurso Óptimo de Reacção

Nas reacções irreversíveis ou reacções reversíveis endotérmicas é fundamental que a operação seja efectuada a uma temperatura tão elevada quanto possível.

No caso das reacções reversíveis exotérmicas, como é o caso da reacção de síntese do amoníaco, existe um percurso óptimo que corresponde ao lugar geométrico de conversão máxima. Esse percurso óptimo é determinado por representação gráfica do grau de conversão final em função da temperatura para vários valores de velocidade de reacção.

Uma vez que o reactor tubular usado para a síntese é adiabático, significa que não há qualquer troca de calor com o exterior, e consideram-se negligenciáveis os gradientes de temperatura na direcção radial. Todo o calor gerado ou absorvido pela reacção química manifesta-se através da variação da entalpia na corrente do fluido. Geralmente, a transferência de calor entre o sólido e o fluido é suficientemente rápida, supõe-se que o calor gerado ou absorvido em qualquer ponto do reactor se transmite instantaneamente para o ou do sólido. Assim podemos simplificar o balanço de energia representado na equação 4, para o fluido que entra e sai de uma secção elementar dZ . Relativamente à figura 11 e desprezando o efeito da condução de calor longitudinalmente, tem-se: (Coulson, 1982)

$$G' C_{p_{mix}} dT = \rho_b (-\Delta H) r_A dZ \quad (23)$$

em que $C_{p_{mix}}$ é a capacidade calorífica média do fluido,

ΔH é a variação da entalpia da reacção,

ρ_b é a massa volúmica no leito, e

r_A é a velocidade de reacção (moles por unidade de tempo e de volume de catalisador).

Suponhamos que uma massa de catalisador, cuja massa volúmica no leito é ρ_b está contida no interior de um comprimento elementar dZ de um reactor de secção transversal uniforme A . A massa de catalisador que ocupa o volume elementar será $\rho_b A dZ$. Se G' for o caudal em massa por unidade de área, que no estado estacionário entra no reactor, a massa de catalisador passa a ser

$$W = F_A \int_0^{x(z)} \frac{dx}{r_A} \quad (24)$$

A resolução simultânea da equação de balanço mássico (24) e da equação balanço de calor (23), fornece Z em função de x . Se considerarmos $\frac{-\Delta H}{c_{p_{mix}}}$ constante e dividirmos a equação balanço de calor (23) pela equação balanço mássico (24) e a integrarmos, obtemos a expressão:

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H) x}{c_{p_{mix}}} \quad (25)$$

em que T_0 é a temperatura à entrada do reactor. Esta relação implica que o percurso da reacção adiabática seja rectilíneo.

A figura 39 representa graficamente os valores dos graus de conversão em função da temperatura, para uma gama de velocidades de 0 a 0,01 mol/(cm³.s). Nesta figura está também representado um percurso de reacção adiabática de coeficiente angular $c_{p_{mix}}/(-\Delta H)$ e intersecção T_0 com o eixo das abcissas, em que T_0 é a temperatura à entrada do reactor.

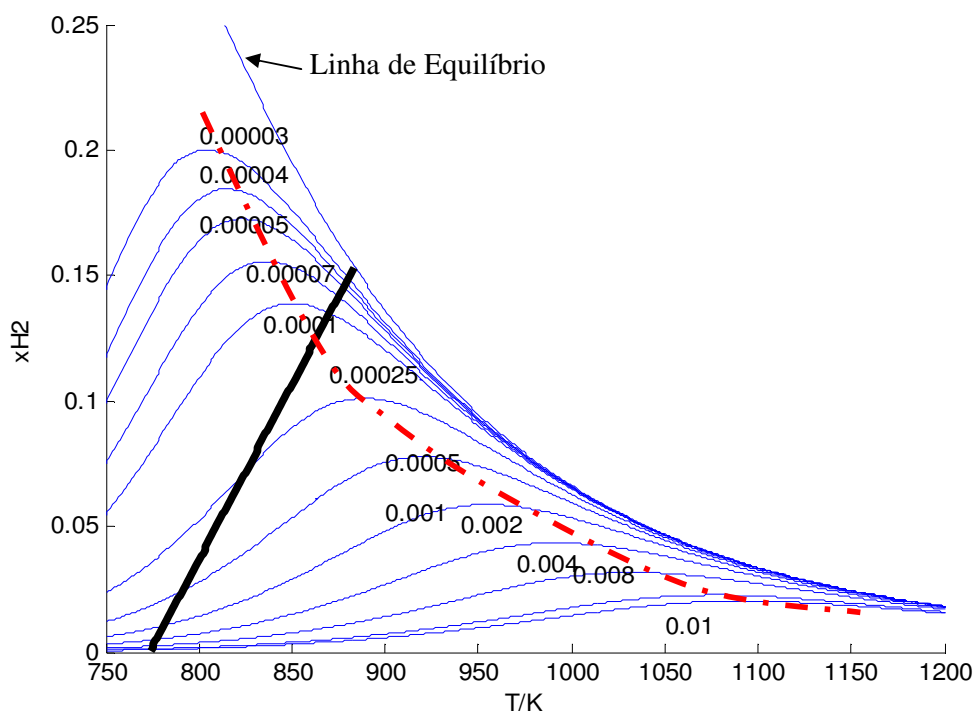


Figura 39: Efeito da temperatura na conversão de equilíbrio á P de 200 atm para um leito e diferentes velocidades de reacção (0 a 0,01 mol/(cm³.s)).

Da análise da figura verifica-se que as velocidades de reacção aumentam à medida que se aumenta a temperatura e diminuem para graus de conversão e temperaturas mais elevadas. Este comportamento deve-se ao facto do aumento de temperatura ter duplo efeito: aumenta a velocidade de reacção mas diminui a constante de equilíbrio. Uma vez que a reacção de síntese de amoníaco é exotérmica reversível, a energia de activação da reacção inversa é superior à da reacção directa e o aumento de temperatura favorecerá a constante de velocidade da reacção inversa.

Muitas vezes é necessário utilizar mais do que um reactor adiabático para alcançar a conversão desejada. Pode já se ter estabelecido o equilíbrio químico no primeiro reactor e será necessário arrefecer ou remover o produto antes de entrar no segundo reactor. Para além disso, como a reacção é exotérmica, a temperatura pode aumentar até um ponto em que é prejudicial à actividade do catalisador. Então, nesta altura, os produtos de reacção são arrefecidos, antes de entrarem no segundo reactor adiabático por introdução de alimentação fresca a baixa temperatura. A temperatura diminui, mas o grau de conversão também. A figura 40 mostra o percurso de um reactor adiabático de um leito (roxo) e de dois leitos (verde).

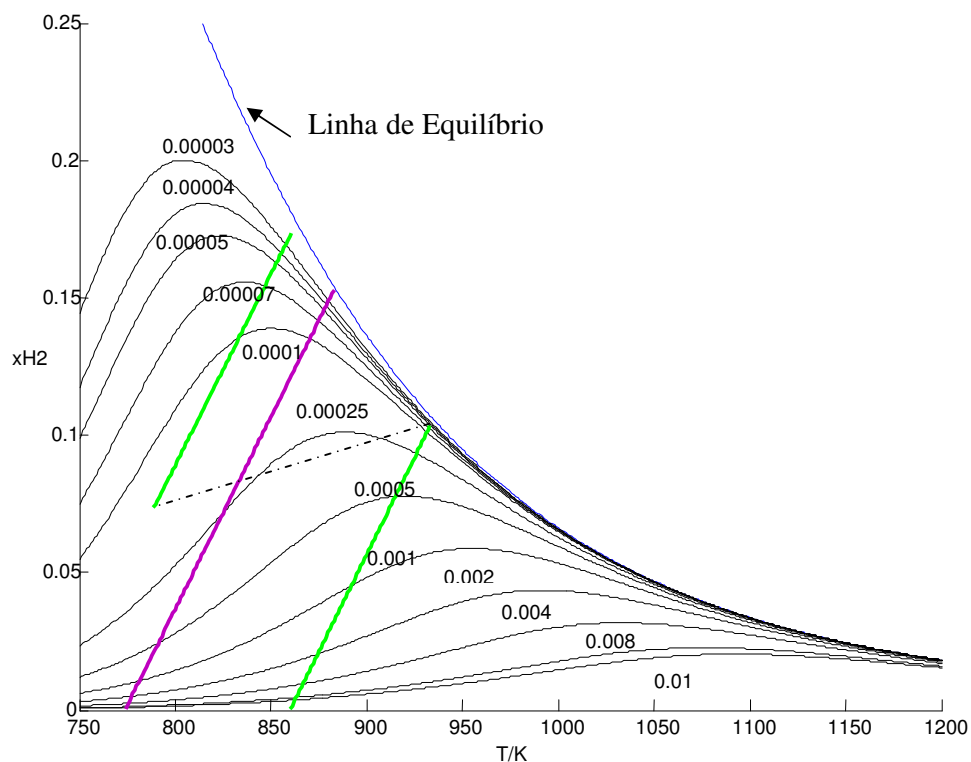


Figura 40: Projecto de um reactor adiabático de um leito e de dois leitos.

Da análise da figura verifica-se um aumento no grau de conversão de hidrogénio quando se utilizam dois leitos, mantendo o volume total.

Para minimizar o tamanho do reactor é desejável operar ao longo da curva de velocidade máxima, representada a tracejado na figura 39. Para isso, é necessário pré-aquecer a alimentação a uma temperatura à qual a velocidade intercepta a composição da alimentação.

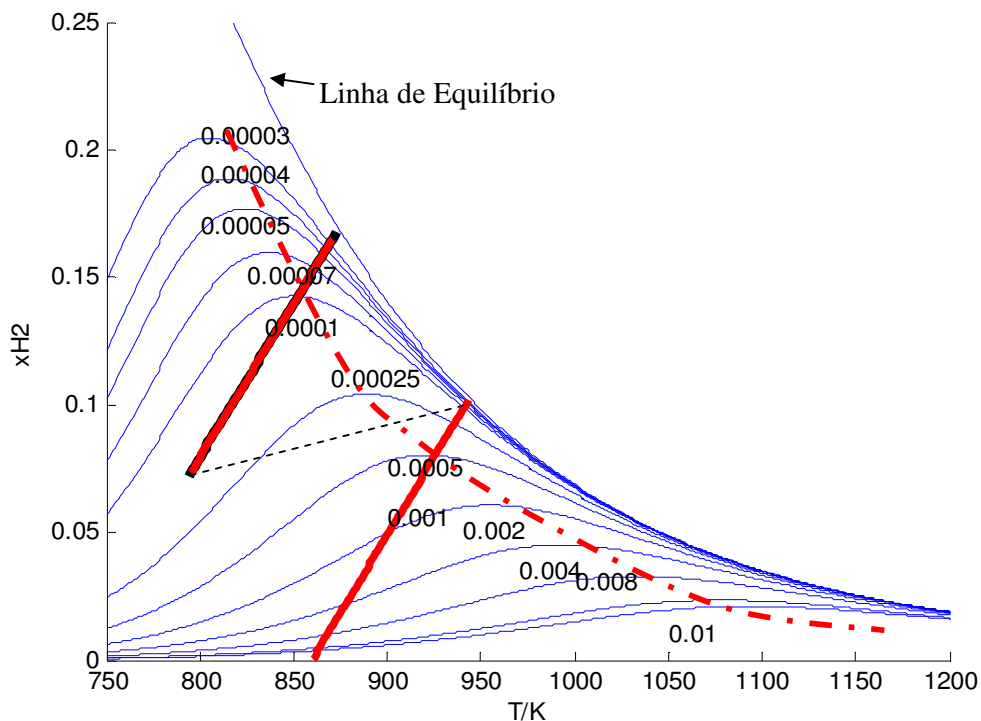


Figura 41: Otimização da temperatura operacional com arrefecimento da mistura por introdução de alimentação fresca.

No sentido de otimizar a reacção de síntese deve-se operar com um maior número de reactores adiabáticos em série, pois assim, segue-se mais de próximo o percurso óptimo. É de referir, no entanto, que o elevado custo de instalar e fazer funcionar equipamento de controlo e de transferência de calor, de modo a manter o perfil de temperatura óptimo, pesa contra o seu uso. (Månsson*, 1986)

Se se representar a curva de geração de calor e de remoção de calor em função da temperatura, que traduz o balanço de energia ao reactor (equação 4) obtém-se a seguinte representação gráfica (figura 42).

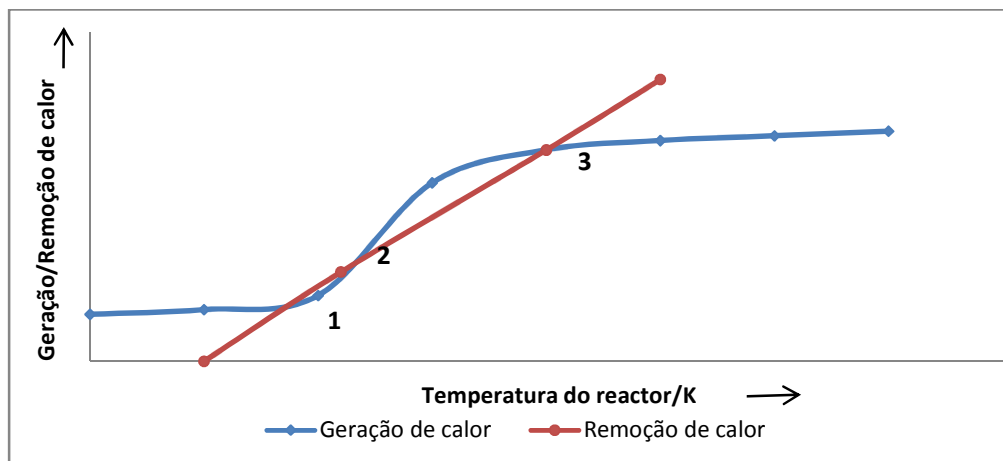


Figura 42: Representação das curvas de geração de calor e remoção de calor em função da temperatura.

A integração do segundo membro da equação (4), calor gerado, resulta numa curva tipo sinusoidal, e a integração do primeiro membro, calor removido, resulta em linhas rectas (figura 42). Verifica-se que inicialmente o declive da curva de geração de calor aumenta com o aumento da temperatura, dado que esta afecta a velocidade de reacção. As linhas de remoção de calor apresentam uma relação linear com a temperatura.

Do estudo feito verificou-se que as variáveis: temperatura da alimentação, caudal da alimentação, composição da alimentação, coeficiente de transferência de calor (U) e o valor da fracção pré-aquecida podem afectar o comportamento do sistema. Para minimizar as flutuações das variáveis é necessária a elaboração de um modelo dinâmico, pois o modelo em estado estacionário, utilizado por mim, não permite prever as respostas a estas flutuações.

Uma vez que o percurso da reacção adiabática é rectilíneo, uma resolução gráfica, aplicável a reactores de múltiplos leitos, é particularmente apropriada.

8. Conclusão

A produção de amoníaco a nível industrial continua a fazer-se tendo como base o processo de Haber-Bosch, diferenciando-se apenas nas fontes de fornecimento de matéria-prima, hidrogénio e azoto.

A produção de hidrogénio pelo processo de Steam Reforming revela-se o mais económico em termos de custo de capital, para além de emitir menor quantidade de CO₂ por tonelada de amoníaco produzido e consumir menor quantidade de energia. Daí a opção por este método ao longo do estudo.

A obtenção do azoto revela-se mais económica utilizando o processo PSA, tendo em conta os custos de investimento e energéticos.

Apesar da existência no mercado de catalisadores com maior índice de rentabilidade relativamente ao catalisador ferro, nomeadamente os de rutério, o catalisador de ferro com adição de promotores, (como o óxido de potássio, alumínio e outros óxidos não redutores), apresenta valores mais aceitáveis tendo em conta a relação custo/eficiência, pelo que continua a ser o mais utilizado.

Neste trabalho foi escolhido, o catalisador de ferro de partículas esféricas com 6 mm de diâmetro, uma vez que nos estudos efectuados da queda de pressão ao longo do reactor e do factor de eficácia, verifica-se uma maior produção de amoníaco. Foram recolhidos e analisados dados cinéticos e difusivos para este catalisador.

O reactor tubular para a síntese de amónia proposto produz 656,4 toneladas de amoníaco por dia com uma alimentação de 5055 mol/s.

Analisando as variáveis do processo da reacção de síntese catalítica no reactor tubular proposto, verifica-se:

- maior eficiência para valores mais elevados de pressão. O reactor deve operar numa gama de 200 a 350 atm.
- o perfil de temperatura à entrada do reactor deve ser a mais elevada possível de modo a aumentar a velocidade de reacção. Para tal foi necessário considerar a introdução de um pré-aquecedor simples de modo a fornecer a energia suficiente para que o sistema funcione, aumentando assim a produção de amoníaco, com $UA = 1,88 \times 10^6 \text{ kJ/(h}^\circ\text{C)}$.

- a composição da alimentação influencia o grau de conversão no reactor. A razão $H_2:N_2$ para a qual se obtém melhor conversão é de 2,3, considerando a mesma composição de inertes (13,75%). A alimentação de inertes deve ser o mais baixo possível, mas a relação CH_4/Ar deve ser o mais elevado possível, pois verifica-se um aumento da produção de amoníaco significativa (aprox. 1 ton/dia) quando a relação é de 2,1. Verificou-se que quando a alimentação contém amoníaco o grau de conversão de hidrogénio diminuiu.

No sentido de otimizar o funcionamento do reactor e após análise do gráfico conversão de equilíbrio em função da temperatura, verifica-se ser necessário deslocar o percurso adiabático o máximo para a direita, que corresponde a uma maior velocidade de reacção e temperatura.

A solução encontrada foi a utilização de um pré-aquecedor, diminuição da fracção pré-aquecida (0,71), redução da quantidade de inertes (0,079), associada à utilização de um primeiro reactor de menor dimensão ($1m^3$), mantendo o volume total, $10 m^3$. Nestas condições obteve-se uma conversão de 17,30% que é superior à do caso base, 15,4%, com um só leito fixo utilizando a mesma quantidade de catalisador.

Se optarmos por uma pressão mais elevada, 250 atm, o rendimento aumenta 9,6%, o que corresponde a um aumento da produção de 38,5 mol de amoníaco em cada segundo.

9. Bibliografia

- Appl, Max. “*Ammonia Principles and Industrial Practice*”. Wiley-VCH (1999)
- Aris, Rutherford. “*Elementary Chemical Reactor Analysis*”. (1969)
- Baddour, R. F.; Brain, P. L. T.; Logeais, B. A.; Eymery, J. P. “Steady-State Simulation of an Ammonia Synthesis Converter”. *Chem. Eng. Sci.* (1965), 20- 281- 292.
- Chagas, Acácio Pereira, “A síntese da amônia: alguns aspectos históricos”, *Quim Nova*, Vol 30, nº 1, 240-247 (2007)
- Chandra P.P. Singh and Deokl N. Saraf*. “Simulation of Ammonia Synthesis Reactores” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1979), Vol 18, nº 3
- Clarck, Jim. “The Haber Process for the Manufacture of Ammonia”, (2002).
- Coulson, J. M. ; Richardson, J. F.. “*Tecnologia Química*”. Vol. 3, Fundação Calouste Gulbenkian, (1982).
- Davey, William, Frankfurt (DE). “Method for producing ammoniac from methanol”, Patente US n. 0161377A1, (2004).
- Dyson, D.C. and Simon, J.M.. Chemical Engineering Department, Rice University, Houston, Tex 77001 “A Kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst” (1968), Vol 7, nº 4
- Forni *et al.* “Catalyst for ammonia syntheses”. Patente US n.7115239, (2006).
- Forni *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, “Kinetic Study of Ammonia Synthesis on a Promoted Ru/C Catalyst” 45 (12), 4150-4155, (2006).
- Foster *et al.* “Process for the synthesis of ammonia using catalysts supported on graphite containing carbon”. Patente US n. 4163755; (1979).

Froment, G.T. e Bischoff, K.B. “*Chemical Reactor Analysis and Design*”. John Wiley, New York: 2nd Edition; (1990).

Levenspiel, Octave. “*Chemical Reaction Engineering*”. Wiley International Edition. (1999)

Muhler *et al.* Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40 (6), “Reining in Energy Cuzzlers” 1061 – 1063 No. 06/2001.

Mukherjee, Rajiv. Engineers India Ltd. “Effectively Design Shell-and-tube Heat Exchangers”. Chemical Engineering Progress, February (1998).

Othmer, Kirk. “*Encyclopedia of Chemical Technology*”. Volume 2, Fourth Edition, Wiley Interscience, 638-691, (2003).

Prince, Andrew. British Sulphur Consultants, (2007).

Ribeiro, F. Ramôa e Figueiredo, J.L. “*Catálise Heterogénea*”. Fundação Calouste Gulbenkian (1987)

Shah, Manesh J. “Control Simulation in Ammonia Production”. Industrial and Engineering Chemistry, (1967), 59, 72-83.

Temkin, M. I. and Pyzhev V., Phys. Chem. Acta USSR, 12, 327, 1940.

Wiley-VCH. “*Ullmann’s- Encyclopedia of Industrial Chemistry*”. 6th Edition, (2002).

Air liquid,

<http://www.airliquidemedicinal.pt/en/InfGerais/Documentacao/FichasSeguranca/002-pt.pdf>

Greener Industrial – Ammonia – Annual Production,

<http://www.greener-industry.org/pages/ammonia/1AmmoniaAPQ.htm>

International Fertilizer Industry Association (IFIA), estatística, amónia

http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/pit_public/2006_ammonia_public.xls

10. Anexos

Anexo A - Determinação do factor de eficácia

Em vista de verificar a idoneidade da equação 12, foi feito o cálculo do factor de eficácia e da queda de pressão ao longo do reactor utilizando o tamanho de partículas do catalisador entre 6 e 10 mm (Dyson and Simon,1968), que é o tamanho da partículas utilizado nos conversores industriais, que estão sujeitas a restrições difusionais nos seus poros.

Para determinar o factor de eficácia ou eficiência foi considerado que:

- 1 – As partículas de catalisador podem ser consideradas esféricas.
- 2 – O coeficiente de difusão de cada componente é independente da posição da partícula.
- 3 – As partículas são isotérmicas.
- 4 – A difusão de Knudsen não é experimentada.

A porosidade do poro, θ , considera-se 0,52 e a fracção de vazios do reactor, ϵ , 0,46, que é aproximadamente o mesmo do conversor industrial utilizando partículas de 6 a 10 mm. (Dyson and Simon,1968)

$$\text{O factor de eficácia é calculado pela expressão } \eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(\phi)} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (13)$$

ϕ representa o módulo de Thiele (número adimensional), cuja expressão para partículas esféricas de raio R é a seguinte: (Levenspiel,1999)

$$\phi = \frac{R}{3} \cdot \sqrt{\frac{k'}{D_e \cdot x_{eq}}} \quad (14)$$

x_{eq} - conversão de hidrogénio no equilíbrio

k' - constante de velocidade de reacção química

D_e - difusividade efectiva

Para cálculo da difusividade molecular da mistura gasosa, foi utilizado o método de Chapman-Enskog: (Ramôa, 1987)

$$D_{AB}(cm^2/s) = 0,00186 \cdot \frac{\sqrt{T^3 \cdot \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P_t \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \quad (26)$$

Uma vez que a difusividade varia com a temperatura e pressão, foi considerado um ponto médio.

As constantes de Lennard – Jones σ_{AB} e ϵ_{AB} foram determinadas a partir das constantes σ_A e σ_B , ϵ_A e ϵ_B . (Ramôa, 1987)

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (27)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_A + \sigma_B) \quad (28)$$

$$\sigma_{AB} = 3,298 \text{ \AA}$$

$$\epsilon_{AB} = 58,97 K_B$$

$$\Omega_{AB} = 0,734$$

A difusividade molecular foi calculada à temperatura de 827,99 K e à pressão de 200 atm.

$$D_{AB} = 0,020238 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{AB} = 2,0238 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}.$$

A difusividade efectiva, D_e , foi calculada utilizando o modelo de Wheeler, que considera que num grão de catalisador há uma repartição porosa unimodal, em que a difusividade efectiva é dada pela expressão

$$D_e = \frac{\theta \cdot D_{AB}}{\tau} \quad (29)$$

No cálculo do módulo de Thiele foi desprezado o efeito da variação de volume na reacção química.

Para determinar o valor de k' , fez-se a representação gráfica da velocidade de reacção, r_1 , em função da variação da concentração de hidrogénio, figura A₁, e teve-se em conta a expressão

$$r_1 = k'([H_2]_i - [H_2]_{eq}) \quad (30)$$

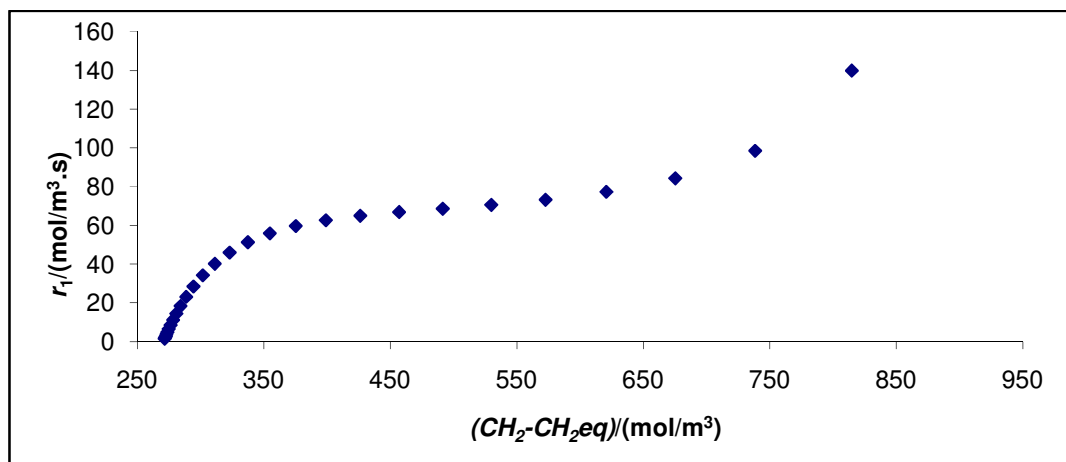


Figura A₁: Representação gráfica da velocidade de reacção (r_1) em função da variação da concentração de hidrogénio.

Determinou-se k' utilizando dois métodos:

- Cálculo do declive da recta em três pontos diferentes, de modo a obtermos o valor de k' . Por substituição nas expressões (13) e (14), calculou-se o valor do módulo de Thiele e o correspondente factor de eficácia, que constam na tabela A₁.
- A partir do diagrama conversão em função da temperatura obtido, fez-se uma correlação exponencial de forma a traduzir os resultados obtidos e calculou-se o valor da conversão de equilíbrio ao longo do leito. Com este valor calculou-se o k' .

Aplicando a equação (31) e tendo em conta o factor de compressibilidade, $z = 1,047$, obtido com o simulador Hysys, calculou-se a concentração total da mistura gasosa.

$$C = \frac{P}{zRT} \quad (31)$$

A partir do diagrama conversão em função da temperatura foi feita uma correlação, que nos deu o valor da conversão de hidrogénio de equilíbrio e aplicaram-se as expressões para determinarmos a diferença de concentrações do hidrogénio:

$$[H_2] = C \cdot XH_2 \quad (32)$$

$$([H_2]_i - [H_2]_{eq}) = [H_2] \cdot (1 - x_{eq}) \quad (33)$$

A tabela A₁ traduz o factor de eficácia resultante para valores de tortuosidade 4, 6 e 8.

Tabela A₁: Valores obtidos em três pontos distintos no reactor de leito fixo, $V=10m^3$.

$\eta(\%)$ cálculo a)			$\eta(\%)$ cálculo b)			$\eta(\%)$ (eq.15)
4	6	8	4	6	8	
73,6	66,3	60,9	57,1	49,5	44,4	26,3
36,7	30,9	27,3	33,7	28,3	24,7	35,2
24,3	20,2	17,7	23,3	19,3	16,9	35,2

Quatro (4) é o valor de tortuosidade que melhor se ajusta aos cálculos do factor de eficácia pelos métodos a) e b) e pela equação 15, pois para um ponto intermédio deram semelhantes. O cálculo pela equação 15 está limitado pela percentagem de inertes na alimentação, 12,7% sabendo-se que a percentagem de inertes foi de 13,75%.

Para $\tau = 4$ e substituindo na expressão 29, vem $D_e = 2,63 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

Anexo B - Dimensionamento do permutador de calor.

Uma vez que ao longo do estudo feito e da documentação analisada não existem referências ao dimensionamento do permutador de calor para o pré-aquecimento da alimentação, foi realizado um simples dimensionamento do permutador.

O estudo foi iniciado combinando um leito fixo com o permutador de calor, figura 30, tomando como base o valor de $UA = 55000 \text{ BTU}/(\text{h} \cdot ^\circ\text{F}) = 1,045 \cdot 10^5 \text{ kJ}/(\text{h} \cdot ^\circ\text{C})$. (Baddour, 1964)

Com este valor de referência e usando uma gama de UA entre 40000 e 60000 BTu/(h.°F) não conseguimos reproduzir os resultados obtidos no leito fixo, caso base. O valor de UA que fechou o balanço de energia para o leito fixo foi $2,88 \times 10^5 \text{ kJ}/(\text{h} \cdot ^\circ\text{C})$.

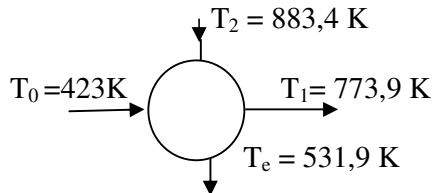
Quando do estudo do ponto 6.3 (dois leitos) verificou-se que esse valor não convergia, ou seja, a energia libertada na reacção não era suficiente para aquecer a alimentação. Foram feitas várias simulações com dois leitos tendo concluído que para valores de $1,8 \times 10^6 \text{ kJ}/(\text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ a $1,87 \times 10^6 \text{ kJ}/(\text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ não havia convergência, o que pode corresponder a pontos críticos de funcionamento do reactor. O menor valor com o qual obtive convergência e valores concordantes com os resultados obtidos foi $1,88 \times 10^6 \text{ kJ}/(\text{h} \cdot ^\circ\text{C})$.

O permutador proposto é de carcaça e tubos de uma só passagem, funcionando em contra-corrente (Mukherjee, 1998).

Foi feito um balanço de energia ao permutador, com os dados obtidos na simulação, de modo a determinar o valor de UA.

Aplicando um balanço ao permutador de calor no leito fixo vem

$$G c_p \Delta T = U A \Delta T_{ln} \quad (34)$$



$$\Delta T_{ln} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}} \quad (35)$$

Por Substituição de $\Delta T_1 = 108,9 \text{ K}$ e $\Delta T_2 = 109,5 \text{ K}$ na equação 35, vem $\Delta T_{ln} = 109,2 \text{ K}$. Os valores do caudal mássico (G), da massa molar do fluido (M) e do calor específico molar do fluido (C_p) foram retirados da simulação no Hysys.

$$G = 191707,7 \text{ kg/h}$$

$$M = 11 \text{ kg/kmol}$$

$$\frac{G}{M} = \frac{191707,7}{11} = 17428 \text{ kmol/h}$$

$$C_p = 34,9 \text{ kJ/(kmol}^\circ\text{C)}$$

O valor de UA calculado pela equação 34 foi de $0,61 \times 10^6 \text{ kJ/(h}^\circ\text{C)}$.

Este valor é da mesma ordem de grandeza do que foi considerado na simulação ($1,88 \times 10^6 \text{ kJ/(h}^\circ\text{C)}$) quer num único leito fixo quer em dois leitos. É de referir que a quantidade de gases na alimentação é superior ao referido por Baddour.

Se considerarmos que a área de transferência de calor é de 100 m^2 o valor do coeficiente global de transferência de calor, U , é de $1,95 \times 10^5 \text{ kJ/(m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C)}$.

Anexo C – Tabela de resultados obtidos com a simulação de um leito fixo

A tabela C₁ apresenta os valores das várias variáveis ao longo de um leito de 5m³.

Tabela C₁: Resultados obtidos com o caso base num leito fixo

Z/m	xH ₂	T/K	F ₁ (mol/s)	F ₂ (mol/s)	F ₃ (mol/s)
0,00	0,000	721,23	3270,00	1090,00	0,00
0,26	0,026	738,80	3184,92	1061,64	56,72
0,53	0,039	747,33	3143,88	1047,96	84,08
0,79	0,049	754,49	3109,59	1036,53	106,94
1,05	0,059	761,01	3078,54	1026,18	127,64
1,32	0,067	767,15	3049,40	1016,47	147,07
1,58	0,076	773,05	3021,52	1007,17	165,65
1,84	0,084	778,79	2994,53	998,18	183,65
2,11	0,092	784,40	2968,21	989,40	201,19
2,37	0,100	789,92	2942,44	980,81	218,37
2,63	0,108	795,36	2917,19	972,40	235,21
2,89	0,115	800,71	2892,45	964,15	251,70
3,16	0,123	805,95	2868,29	956,10	267,80
3,42	0,130	811,06	2844,83	948,28	283,45
3,68	0,137	816,01	2822,20	940,73	298,54
3,95	0,144	820,76	2800,59	933,53	312,94
4,21	0,150	825,26	2780,20	926,73	326,54
4,47	0,156	829,46	2761,23	920,41	339,18
4,74	0,161	833,31	2743,88	914,63	350,75
5,00	0,166	836,78	2728,28	909,43	361,14

Anexo D – Cálculo da queda de pressão ao longo do reactor

Num reactor tubular homogéneo, a queda de pressão correspondente ao caudal desejado é muitas vezes relativamente pequena e normalmente não impõe qualquer limitação séria às condições de funcionamento.

Em sistemas heterogéneos, porém, esta questão pode ser mais séria. Se o sistema for uma mistura de duas fases com líquido e gás, ou se o gás passa através de um leito espesso de partículas pequenas, deve verificar-se a queda de pressão, de modo a poder apreciar a sua influência. Para tal vamos usar a equação de Ergun. (Aris, 1989)

$$\frac{-dP}{dZ} = \frac{\rho u^2}{Dp} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left[\frac{150}{Re} + 1,75 \right] \quad (36)$$

Os valores da viscosidade da mistura e da massa volúmica ao longo do leito foram retirados do simulador Hysys, bem como o caudal volumétrico. A velocidade superficial foi calculada através da expressão $u = \frac{Qv}{A}$ (37)

O número de Reynolds foi calculado para cada ponto através da expressão

$$Re = \frac{\rho u Dp}{\mu(1-\varepsilon)} \quad (38)$$

$$D_p = 0,006 \text{ m}$$

O valor obtido para a queda de pressão ao longo do leito fixo de 10 m³ foi de 15,27 bar e nos dois leitos foi de 4,10 bar e 7,34 bar, respectivamente. (Apêndice D no CD)

Anexo E – Algoritmo do programa Matlab

```
function Plataforma=ModeloReactor_v2()
% Modelo de reactor exotermico para producao de amoniaco.

% 1:H2, 2:N2, 3:NH3, 4:CH4, 5:Argon
Rgas = 1.987; % cal/mol
QuantidadeInertes = 0.1375; % ver tabela 13.75
CH4_ArgonRatio = 2.34; % composição característica
gas sintese, Appl, pag171;
CaudalMolardeNH3Produzido = 446.9; % mol/s caso 1a tabela ii
ConversaoEsperadaemH2 = 0.205; % caso 1a tabela ii

F1=3*CaudalMolardeNH3Produzido/(2*ConversaoEsperadaemH2); % equacao 14 com
F3 =0
F2=F1/3.0; % proporção
estequiometrica
F3=0; % um so leito, nao entra amoniaco

Ftotal = (F1+F2+F3)/(1-QuantidadeInertes);
% agora trato dos inertes
FInertes = QuantidadeInertes*Ftotal;
F4=FInertes*CH4_ArgonRatio/(CH4_ArgonRatio+1);
F5=FInertes-F4;
%% Altero o caudal total
F1=3270;
F2=1090;
F3=0;
F4=486.97;
F5=208.11;

%
ac = 1; % actividade
Tfeed = 298.23; % K
Pfeed = 200; % atm
Comprimento = 500; % cm com Diametro 60 da vol da ordem de 5 m3; ver Saraf
et al.
NdeSegmentos = 20; % numero de segmentos que vou dividir cada leito
VolumedeReactor = 5*1e6; % 10 m3

Leito = CriarLeito(Tfeed,Pfeed,NdeSegmentos,Comprimento);
Permutador = CriarPermutador(Tfeed,Pfeed,30,100);
x1=0;

Area = VolumedeReactor /Comprimento
DiametroReactor = sqrt(Area*4/pi); % 1.1287

AreaPermutador=Area; % ???
U=100; % ???
deltaHeater=0.8; % ???

[TAS,Tpexit,xH2,nNH3,Leito]=CalcularReactor(Leito);

disp([TAS,Tpexit,xH2,nNH3]);

%MostrarLeito(Leito);
```

```

%% Guardamos Leito no disco
save Resultados;
% e exportamos alguns vectores ja para um ficheiro excel

%      OutrosPerfis{1}='n1';
%      OutrosPerfis{2}=n1;
%      OutrosPerfis{3}='n2';
%      OutrosPerfis{4}=n2;
%      OutrosPerfis{5}='n3';
%      OutrosPerfis{6}=n3;
%      OutrosPerfis{7}='ntotal';
%      OutrosPerfis{8}=ntotal;
%      OutrosPerfis{9}='kr';
%      OutrosPerfis{10}=kr;
%      OutrosPerfis{11}='K';
%      OutrosPerfis{12}=K;
%      OutrosPerfis{13}='Kv';
%      OutrosPerfis{14}=Kv;
%      OutrosPerfis{15}='R1';
%      OutrosPerfis{16}=R1;
%      OutrosPerfis{17}='Cpmix';
%      OutrosPerfis{18}=Cpmix;
%      OutrosPerfis{19}='DeltaHr';
%      OutrosPerfis{20}=DeltaHr3;
xlswrite('SimulExcel.xls',[Leito.z Leito.x1 Leito.T
Leito.TodosOsCalculos{2} ...
    Leito.TodosOsCalculos{4} ...
    Leito.TodosOsCalculos{6} ...
    Leito.TodosOsCalculos{8} ...
    Leito.TodosOsCalculos{10} ...
    Leito.TodosOsCalculos{12} ...
    Leito.TodosOsCalculos{14} ...
    Leito.TodosOsCalculos{16} ...
    Leito.TodosOsCalculos{18} ...
    Leito.TodosOsCalculos{20}
    ])

%% Ainda sem efeito

TodosOsLeitos={Leito};
Plataforma={TodosOsLeitos,Permutador}; % esta variavel guardara a
informação toda com a solução

%% Equações de Conservação

function [TAS,Tpexit,xH2,nNH3,Leito]=CalcularReactor(Leito)
    TAS=Tfeed;
    Tpexit=Tfeed;

    TentradeLeitos=Tfeed;
    xH2=0;
    nNH3=0;

    L=Leito.L;

```

```

deltaZ=Leito.deltaZ;

% integramos o sistema de equações diferenciais ao longo do leito
% neste caso, as equações diferenciais estão em BalancosLeitos, um
% balanço de massa x1, e um balanço de energia que da T
opcoes_do_ode=odeset;
[Leito.z Solucoes]=ode45(@BalancosLeitos,Leito.z, [xH2
TentradeLeitos],opcoes_do_ode,Leito);

Leito.x1=Solucoes(:,1);
Leito.T=Solucoes(:,2);
Leito.TodosOsCalculos =
DarTudo(Leito.x1,Leito.T,Leito.P,F1,F2,F3,F4,F5);

end

function OutrosPerfis = DarTudo(x1,T,P,F1,F2,F3,F4,F5)
n1 = F1*(1.0-x1);
n2 = F2 - x1*F1/3.0;
n3 = F3 + 2*x1*F1/3.0;
n4 = F4*ones(length(x1),1);
n5 = F5*ones(length(x1),1);

Ftotal = F1 + F2 + F3 + F4 + F5;
ntotal = Ftotal - 2*x1*F1/3;

kr = (300./P)^0.63*exp (-24092.2./T + 33.5566);
K = exp((1/Rgas)*(9184.0./T - 7.2949*log(T) + 0.34996*10^-2*T +
0.016781*10^-5*T.^2 - 0.03875*10^-9*T.^3 + 23.050));
Kv = (1.7343 - 8.143*10^-4.*P)+ ( -2.6714*10^-3 + 5.714*10^-7.*P
).*T + 2.0*10^-6*T.^2;

R1 = ac*3*(9.8068*10^-
6)*kr.*((K./Kv).^2*(P.^1.5).*n2.*n1.^1.5./((n3+10*eps).*ntotal.^1.5)-
n3.*ntotal.^0.5./((n1+10*eps).^1.5.*P^0.5)); % the 10*eps is for the
limiting case n3=0

%DeltaHr3 = -9184.0 - 7.2949*T + 0.34996*10^-2*T.^2 + 0.03356*10^-
5*T.^3 - 0.11625 *10^-9*T.^4 -(6329.3 -3.1619*P)+ (14.3595 + 4.4552*10^-
3*P).*T - (8.3395*10^-3 + 1.928*10^-6*P).*T.^2 - 51.21 + 0.14215.*P;
%DeltaHr3 = -9561.418 -6.2626*T + 0.0025247*T.^2;
DeltaHr3= -12000*ones(size(T)); % cal/gmol NH3
[Cp1,Cp2,Cp3,Cp4,Cp5]=CalcCps(T,Pfeed);
Cpmix =
(n1.*Cp1+n2.*Cp2+n3.*Cp3+n4.*Cp4+n5.*Cp5)./(n1+n2+n3+n4+n5);

OutrosPerfis{1}='n1';
OutrosPerfis{2}=n1;
OutrosPerfis{3}='n2';
OutrosPerfis{4}=n2;
OutrosPerfis{5}='n3';
OutrosPerfis{6}=n3;
OutrosPerfis{7}='ntotal';
OutrosPerfis{8}=ntotal;
OutrosPerfis{9}='kr';

```

```

OutrosPerfis{10}=kr;
OutrosPerfis{11}='K';
OutrosPerfis{12}=K;
OutrosPerfis{13}='Kv';
OutrosPerfis{14}=Kv;
OutrosPerfis{15}='R1';
OutrosPerfis{16}=R1;
OutrosPerfis{17}='Cpmix';
OutrosPerfis{18}=Cpmix;
OutrosPerfis{19}='DeltaHr';
OutrosPerfis{20}=DeltaHr3;

end

function R1 = CalcularCinetica(x1,T,P,F1,F2,F3,F4,F5)
    n1 = F1*(1.0-x1);
    n2 = F2 - x1*F1/3.0;
    n3 = F3 + 2*x1*F1/3.0;

    Ftotal = F1 + F2 + F3 + F4 + F5;
    ntotal = Ftotal - 2*x1*F1/3;

    kr = (300/P)^0.63*exp (-24092.2/T + 33.5566);
    K = exp((1/Rgas)*(9184.0/T - 7.2949*log(T) + 0.34996*10^-2*T +
0.016781*10^-5*T^2 - 0.03875*10^-9*T^3 + 23.050));
    Kv = (1.7343 - 8.143*10^-4*P)+ ( -2.6714*10^-3 + 5.714*10^-7*P ) *T
+ 2.0*10^-6*T^2;

    R1 = ac*3*(9.8068*10^-
6)*kr*((K/Kv)^2*(P^1.5)*n2*n1^1.5/((n3+10*eps)*ntotal^1.5)-
n3*ntotal^0.5/((n1+10*eps)^1.5*P^0.5)); % the 10*eps is for the limiting
case n3=0

end

function dYdz=BalancosLeitos(z,Y,Leito)

    x1=Y(1);
    T=Y(2);

    P = Leito.P;
    n1 = F1*(1.0-x1);
    n2 = F2 - x1*F1/3.0;
    n3 = F3 + 2*x1*F1/3.0;
    n4 = F4;
    n5 = F5;

    Ftotal = F1 + F2 + F3 + F4 + F5;
    ntotal = Ftotal - 2*x1*F1/3;

    R1 = CalcularCinetica(x1,T,P,F1,F2,F3,F4,F5);

    % Balanço de Massa diferencial 1 ode
    dx1dz = R1*Area/F1;

```

```

%DeltaHr3 = -9184.0 - 7.2949*T + 0.34996*10^-2*T^2 + 0.03356*10^-
5*T^3 - 0.11625 *10^-9*T^4 -(6329.3 -3.1619*P)+ (14.3595 + 4.4552*10^-
3*P)*T - (8.3395*10^-3 + 1.928*10^- 6*P)*T^2 - 51.21 + 0.14215*P;

%DeltaHr3 = -9561.418 -6.2626*T + 0.0025247*T^2; % so efecto de T
DeltaHr3 = -12000;

%Temperatura
[Cp1,Cp2,Cp3,Cp4,Cp5]=CalcCps (T,Pfeed);

% Balanço de Energia 2 ode
dTdz = -
(2/3*(DeltaHr3))*(R1)*Area/(n1*Cp1+n2*Cp2+n3*Cp3+n4*Cp4+n5*Cp5);

dYdz = [dxldz dTdz]';

end

function [dTpdz,dTgdz]=BalancosPermutador (z,Y,ns,Fs)
Tp=Y(1);
Tg=Y(2);
[Cp1p,Cp2p,Cp3p,Cp4p,Cp5p]=CalcCps (Tp,Pfeed);
[Cp1g,Cp2g,Cp3g,Cp4g,Cp5g]=CalcCps (Tg,Pfeed);
n1=ns(1);
n2=ns(2);
n3=ns(3);
n4=ns(4);
n5=ns(5);
F1=Fs(1);
F2=Fs(2);
F3=Fs(3);
F4=Fs(4);
F5=Fs(5);

dTpdz=-U*(Tp-
Tg)*AreaPermutador/(n1*Cp1p+n2*Cp2p+n3*Cp3p+n4*Cp4p+n5*Cp5p);
dTgdz= U*(Tp-
Tg)*AreaPermutador/(deltaHeater*(F1*Cp1g+F2*Cp2g+F3*Cp3g+F4*Cp4g+F5*Cp5g))
;

end

function [Cp1,Cp2,Cp3,Cp4,Cp5]=CalcCps (T,P)
Cp1=6.952-0.04576*10^-2*T + 0.09563*10^-5*T.^2 - 0.2079*10^-
9*T.^3;
Cp2=6.903-0.03753*10^-2*T+0.1930*10^-5*T.^2-0.6861*10^-9*T.^3;
Cp3=6.5846 - 0.61251*10^-2*T + 0.23663*10^-5*T.^2 -1.5981*10^-
9*T.^3;
aux = (96.1678 - 0.067571*P + (-0.2225 + 1.6847*10^-4*P).*T +
(1.289*10^-4 - 1.0095*10^-7*P).*T.^2);
Cp3=Cp3+aux;
Cp4=4.750 +1.200 *10^-2*T + 0.3030*10^-5*T.^2 - 2.630*10^-9*T.^3;
Cp5=4.9675*ones (length(T),1);

```



```

function DiagramaXT()

%%
Rgas = 1.987;
%% Uma alteração imposta nos caudais.
F1 = 3270.0;
F2 = 1090.0;
F3 = 0.0;
F4 = 496.0;
F5 = 192.4;
%% Pressão
P = 200.0; % atm
ac = 1.0;
%%

comResistenciaTM = false;

Metodo2();

disp('fim')

%% Funções Auxiliares

function R1 =
CalcularCinetica(x1,T,P,F1,F2,F3,F4,F5,comResistenciaTM)

    n1 = F1*(1.0-x1);
    n2 = F2 - x1*F1/3.0;
    n3 = F3 + 2*x1*F1/3.0;
    n4 = F4*ones(length(x1),1);
    n5 = F5*ones(length(x1),1);

    Ftotal = F1 + F2 + F3 + F4 + F5;
    ntotal = Ftotal - 2*x1*F1/3;

    kr = (300./P)^0.63*exp (-24092.2./T + 33.5566);
    K = exp((1/Rgas)*(9184.0./T - 7.2949*log(T) + 0.34996*10^-2*T +
0.016781*10^-5*T.^2 - 0.03875*10^-9*T.^3 + 23.050));
    Kv = (1.7343 - 8.143*10^-4.*P)+ ( -2.6714*10^-3 + 5.714*10^-7.*P
).*T + 2.0*10^-6*T.^2;

    R1 = ac*3*(9.8068*10^-
6)*kr.*( (K./Kv).^2*(P.^1.5).*n2.*n1.^1.5./((n3+10*eps).*ntotal.^1.5)-
n3.*ntotal.^0.5./((n1+10*eps).^1.5.*P^0.5)); % the 10*eps is for the
limiting case n3=0

    if comResistenciaTM
        b0=-246088.824327*P.^-1.904952;
        b1=406.940773*P.^-1.712029;
        b2=-0.000070429*P.^2 + 0.016938*P + 5.9445;
        b3=-0.418*P.^-1.65;
        b4=0.0003586*P.^2 - 0.060408*P - 25.432;
        b5=0.00022567*P.^-1.6849;
        b6=-0.00056574*P.^2 + 0.064774*P + 41.95;
    end
end

```

```

    xaux = (F2-n2)/F2;

    factoreficiencia = b0+b1.*T+b2.*xaux+b3.*(T.^2)+ b4.*(xaux.^2)+
    b5.*(T.^3)+ b6.*(xaux.^3);
    else
        factoreficiencia = 1.0;

        R1 =factoreficiencia.*R1;

    end

end

function Metodo2

    Rs = [0 0.00003 0.00004 0.00005 0.00007 0.0001 0.00025 0.0005
0.001 0.002 0.004 0.008 0.01]';
    hold on;
    for i=1:length(Rs);
        [Taux xaux]=Curva_a_Rfixo(Rs(i));
        plot(Taux,xaux);
    end

    Taux = 773.9:1:883.4;
    x_operacao = 0.001400*Taux - 1.083228;
    plot(Taux,x_operacao, 'black');
    Taux = 860.0:1:933.089;
    x_operacao = 0.001414*Taux - 1.215982;
    plot(Taux,x_operacao, 'green');
    Taux = 788.7:1:861.187;
    x_operacao = 0.001392*Taux - 1.024470;
    plot(Taux,x_operacao, 'green');

%%    Rs = [0 0.00003 0.00004 0.00005 0.00007 0.0001 0.00025 0.0005 0.001
0.002 0.004 0.008 0.01]';

        text(1050,0.01,'0.01');
        text(1000,0.03,'0.008');
        text(970,0.035,'0.004');
        text(940,0.05,'0.002');
        text(900,0.055,'0.001');
        text(900,0.075,'0.0005');
        text(870,0.11,'0.00025');
        text(835,0.13,'0.0001');
        text(825,0.15,'0.00007');
        text(800,0.17,'0.00005');
        text(800,0.19,'0.00004');
        text(800,0.205,'0.00003');

%%
    hold off;
    axis([750 1200 0 0.25]);
end

function Erro=CalcularT(x,R_fix,T)
    R1 = CalcularCinetica(x,T,P,F1,F2,F3,F4,F5,comResistenciaTM);
    Erro = R_fix-R1;
end

```

```

function [Ts xs]=Curva_a_Rfixo(R_fix)
    Ts = 750:1:1200';
    xs = Ts*0;
    xant=0.99;
    opcoes = optimset();
    opcoes.TolFun=1e-10;
    opcoes.TolX =1e-10;

    for i=length(Ts):-1:1
        T = Ts(i);
        x_cal= fsolve(@(x) CalcularT(x,R_fix,T),xant,opcoes);
        xs(i)=x_cal;
        xant = x_cal;
    end

    Ts = Ts';
    xs = xs';
end

end

```